

R. L.

# MIKROCHIMICA ACTA

40

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER-New York • G. BLIX-Uppsala  
C. DUVAL-Paris • F. FEIGL-Rio de Janeiro • J. HEYROVSKÝ-Praha  
P. L. KIRK-Berkeley • H. LIEB-Graz • R. STREBINGER-Wien  
C. L. WILSON-Belfast • M. K. ZACHERL-Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK-Ludwigshafen/Rhein • H. K. ALBER-Philadelphia  
R. BELCHER-Birmingham • N. D. CHERONIS-New York  
F. HECHT-Wien • W. KIRSTEN-Uppsala • A. LACOURT-Bruxelles  
W. C. McCRONE-Chicago • A. L. THOMPSON-Montreal  
PH. W. WEST-Baton Rouge • M. L. WILLARD-State College

SCHRIFTFLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL-Wien

1959

DRITTES HEFT

MIT 54 TEXTABBILDUNGEN  
ABGESCHLOSSEN AM 11. MÄRZ 1959



B.T.H. RESEARCH LABORATORY  
LIBRARY, RUGBY.

WIEN  
SPRINGER-VERLAG  
1959

Mikrochim. Acta

## Die Zeitschrift

## „Mikrochimica Acta“

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1959 wird ein Band von etwa 1000 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 732.—, DM 122.—, sfr. 124.90, \$ 29.—, £ 10/7/6 erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als 1½ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editor of „Mikrochimica Acta“, Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA.  
(Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Prof. O. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P.,  
11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mülkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mülkerbastei 5

Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1959

## Inhaltsverzeichnis

3. Heft

Seite

|                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Kainz, G., und H. Huber. Zur Kenntnis der Reaktionen, die bei der Aminostickstoffbestimmung anomale Resultate verursachen. Die Anomalie der Isonitrosoverbindungen..... | 337 |
| Angot, J. Séparation et dosage de traces de sodium contenues dans des sels de potassium.....                                                                            | 346 |
| Ackermann, G. Untersuchungen an Tüfelpapieren .....                                                                                                                     | 357 |
| Mukherji, A. K., and B. R. Sant. Fluorimetric Microdetection of Tetraphenylboron .....                                                                                  | 370 |
| Guagnini, O. A., y E. E. Vonesch. Estudios sobre Ácidos Hidroxámicos...                                                                                                 | 372 |
| Schöniger, W. Erschütterungsfreie Aufstellung von Mikrowaagen .....                                                                                                     | 382 |
| Anger, V. Ein neuer empfindlicher Nachweis von Chinonen.....                                                                                                            | 386 |
| Janda, I., und E. Schroll. Emissionsspektrographische Doppelbogenanalyse leichtflüchtiger Spurenelemente in Graphiten .....                                             | 389 |
| Holasek, A., H. Lieb und K. Winsauer. Ein Mikrophotometer für kolorimetrische Titrationsen .....                                                                        | 402 |
| Schmidt, G. Ein Vakuumsublimationsgerät zur Trennung und Reinigung kleiner Substanzmengen .....                                                                         | 406 |

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

**Zur Kenntnis der Reaktionen, die bei der  
Aminostickstoffbestimmung anomale Resultate verursachen.  
Die Anomalie der Isonitrosoverbindungen**

Von

**Gerald Kainz und Hans Huber**

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 12. September 1958)

Es ist bekannt, daß *primäre Amine* mit salpetriger Säure unter Stickstoffentwicklung reagieren. Diese Reaktion wurde von *van Slyke*<sup>1</sup> zur Bestimmung primärer Amine benützt. Weniger bekannt ist hingegen, daß auch *andere Gruppen*, wie z. B. Oxime, Phenole, Indole usw., mit salpetriger Säure unter Gasentwicklung reagieren (vgl. *Kainz und Schöller*<sup>2</sup>). Diese Gruppen werden — im Hinblick auf die Aminostickstoffbestimmung — als *anomal reagierende Gruppen* bezeichnet. Sie stören die Aminostickstoffbestimmung, indem sie die Resultate nach oben verfälschen.

Wir fanden nun kürzlich<sup>3</sup> mit Hilfe der Gaschromatographie, daß das von den *anormalen Gruppen* stammende Gas nicht nur aus *Stickstoff* besteht, sondern neben Stickstoff oft beträchtliche Mengen *Distickstoffoxyd* enthält. Dieses gelangt zusammen mit Stickstoff in die Meßbürette und wurde bisher als „Stickstoff“ in die Berechnung eingesetzt.

Die quantitative Untersuchung ergab, daß die Zusammensetzung des  $N_2/N_2O$ -Gemisches von der Gruppierung abhängt, die die Anomalie verursacht; so beträgt beispielsweise das  $N_2/N_2O$ -Verhältnis bei Oximen (im Mittel) 26 : 74, bei Indolen hingegen 80 : 20.

Es war nun von Interesse, zu ergründen, *wie die anomalen Gruppen mit salpetriger Säure reagieren und wie die anomale Gasentwicklung zustande kommt*.

Für die vorliegende Arbeit haben wir von den 10 Verbindungsklassen, die eine anomale Gasentwicklung verursachen können, vorerst die

*Isonitrosoverbindungen* (Oxime) ausgewählt, zumal diese eine zentrale Stellung unter den Anomalien einnehmen. Als erstes Beispiel sei die Reaktion von Furfuroloxim mit  $\text{HNO}_2$  besprochen.

### Furfuroloxim

Wir haben zunächst die *gasförmigen Reaktionsprodukte* dieser Reaktion untersucht. Tabelle 1 zeigt, daß bei  $20^\circ\text{C}$  ein Mol ( $\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$ ) entsteht, wobei  $\text{N}_2\text{O}$  mit 87% überwiegt. Durch Erhitzen läßt sich noch eine Steigerung auf 1,09 Mol erreichen.

Tabelle 1

| Temp.<br>$^\circ\text{C}$ | Konz. $\text{NO}_2^-$<br>% | Gesamte Gas-<br>menge (Mol) | $\text{N}_2$ (Mol) | $\text{N}_2\text{O}$ (Mol) | $\text{N}_2 : \text{N}_2\text{O}$ |
|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|--------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 20                        | 30                         | 0,99                        | 0,13               | 0,86                       | 13 : 87                           |
| 100                       | 30                         | 1,09                        | 0,15               | 0,94                       | 14 : 86                           |

Zur weiteren Klärung analysierten wir die Reaktionsgase, die a) bei verschiedenen  $\text{NO}_2^-$ -Konzentrationen und konstanter Temperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) und b) bei verschiedenen Temperaturen (20 bis  $80^\circ\text{C}$ ) und konstanter  $\text{NO}_2^-$ -Konzentration (30%) entstehen. Die Ergebnisse sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben.

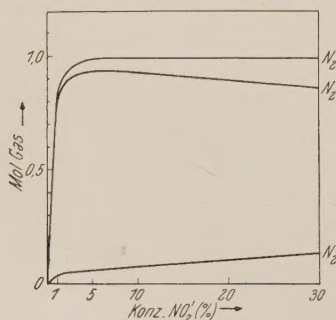


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion von Furfuroloxim mit  $\text{HNO}_2$  bei  $20^\circ\text{C}$

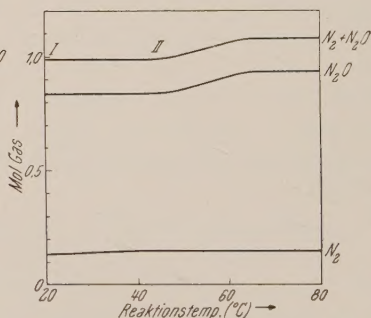


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Furfuroloxim mit  $\text{HNO}_2$  (30%ige Nitritlösung)

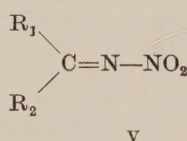
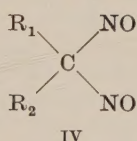
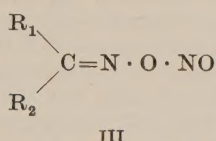
Abb. 1 zeigt, daß die  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung schon bei sehr geringen  $\text{NO}_2^-$ -Konzentrationen einsetzt — demnach sehr leicht vonstatten geht —, dann stark ansteigt, ein Maximum erreicht und schließlich, trotz zunehmender  $\text{NO}_2^-$ -Konzentration, abnimmt. Hingegen setzt die  $\text{N}_2$ -Bildung wesentlich langsamer ein, steigt jedoch mit wachsender  $\text{NO}_2^-$ -Konzentration an, und zwar in dem Maße, wie die  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung abnimmt. Demnach stellen die beiden *gasentwickelnden Reaktionen Konkurrenzreaktionen* dar.

Aus Abb. 2 geht hervor, daß die bei  $20^{\circ}\text{C}$  ablaufende Reaktion, die ein Mol Gas liefert, mengenmäßig die *Hauptreaktion* darstellt (in Abb. 2 mit I bezeichnet). Ab  $40^{\circ}\text{C}$  tritt noch eine *Nebenreaktion* (II) hinzu, die nur 0,1 Mol Gas (vorwiegend  $\text{N}_2\text{O}$ ) gibt.

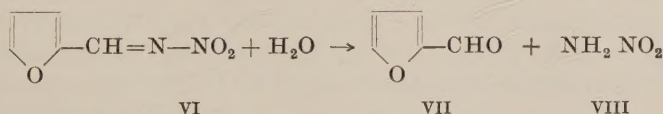
Nach Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte wandten wir unser Augenmerk den *in Lösung befindlichen Reaktionsprodukten* zu.

Bereits *Claisen*<sup>4</sup> fand, daß bei Einwirkung von  $\text{HNO}_2$  auf Oxime unter Gasentwicklung die entsprechenden *Carbonylverbindungen* entstehen.

*Angeli*<sup>5</sup> gelang es dann, erstmals *sehr labile Zwischenprodukte* dieser Reaktion zu isolieren, doch bestand über die Formulierung dieser Zwischenprodukte lange Zeit keine einheitliche Auffassung. Sie wurden teils als Oximnitrite (III), teils als geminale Dinitrosoverbindungen (IV) geschrieben. *Scholl*<sup>6</sup> verwarf diese Formulierungen zugunsten einer Nitriminstruktur (V). 1947 gelang es *Suggitt, Myers* und *Whright*<sup>7</sup>, in einer ausgezeichneten Arbeit eine Entscheidung zugunsten der *Nitrimin*-formel herbeizuführen.



Die letzterwähnten Autoren<sup>7</sup> stellten auch *Furfurolnitrimin* (VI) her, das als erstes Zwischenprodukt der Reaktion Furfuroloxim/ $\text{HNO}_2$  anzusehen ist. Sie fanden, daß *Furfurolnitrimin* in wäßriger Lösung *nicht beständig* ist, sondern — in Umkehrung der Bildungsreaktion — zu *Furfurol* (VII) und *Nitramid* (VIII) *hydrolysiert* wird.

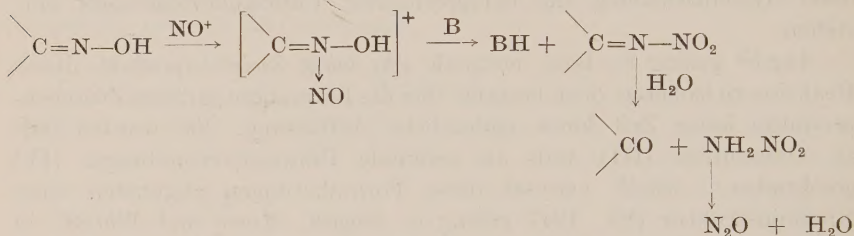


Aber auch *Nitramid* ist, wie bereits *Thiele*<sup>8</sup> berichtete, in wäßriger Lösung *nicht beständig*; es zerfällt langsam unter  $\text{N}_2\text{O}$ -Entwicklung. *Brönsted*<sup>9</sup>, der die Zerfallsreaktion von Nitramid in wäßriger Lösung näher untersuchte, fand eine Halbwertszeit von 13,5 Stunden; bei Anwesenheit von Protonenacceptoren, wie z. B. Acetat, erfolgte der Zerfall jedoch wesentlich schneller.

Wir prüften nun, inwieweit Nitramid unter den Bedingungen der Aminostickstoffbestimmung, wo ebenfalls viel Acetat vorhanden ist, zu  $\text{N}_2\text{O}$  zerfällt oder ob es auch diazotiert wird und  $\text{N}_2$  liefert. Zu diesem Zwecke stellten wir Nitramid nach der Vorschrift von *Marlies* und *La Mer*<sup>10</sup> her und führten davon eine Aminostickstoffbestimmung aus.

Bei Zugabe von Nitrit + Eisessig zu trockenem Nitramid trat starkes Aufschäumen ein. Pro Mol Nitramid entstand ein Mol Gas. Die Chromatographie dieses Gases ergab, daß quantitativ  $N_2O$  vorlag. Dies zeigt, daß auch unter den Bedingungen der Aminostickstoffbestimmung aus Nitramid nur  $N_2O$  entsteht.

Zusammenfassend kann man demnach folgende Reaktionsfolge für die  $N_2O$ -Bildung annehmen:



Wir haben die ersten zwei Stufen der Reaktion Oxim/ $\text{HNO}_2$  analog formuliert, wie dies *H. Schmid*<sup>11</sup> für die Reaktion primäres Amin/ $\text{HNO}_2$  vorgeschlagen hat (vgl. auch *E. Müller*<sup>12</sup>): Zunächst erfolgt ein elektrophiler Angriff des Nitrosoacidiumions auf das einsame Elektronenpaar des Oximstickstoffs. Das entstehende Kation spaltet in Anwesenheit eines Protonenacceptors  $\text{H}^+$  ab und lagert sich gleichzeitig in ein Nitrimin um. Das Nitrimin ist in wäßriger Lösung unbeständig und wird zu Nitramid und Carbonylverbindung hydrolysiert. Nitramid zerfällt sofort in  $N_2O$ .

Auf Grund dieser Reaktionsfolge mußte die  $N_2O$ -Bildung ausbleiben, wenn man die Reaktion in wasserfreier Phase durchführt, da  $N_2O$  durch Hydrolyse des Nitrimins entsteht. Wir führten die Reaktion in Eisessig durch; als Nitrosierungsmittel wurde statt  $\text{HNO}_2$  Nitrosylbromid verwendet. In der Tat blieb die  $N_2O$ -Entwicklung zur Gänze aus. Zu unserer Überraschung fanden wir aber statt dessen 1 Mol Stickstoff. Daraus ergibt sich, daß bei Blockierung der  $N_2O$ -bildenden Reaktionsfolge ausschließlich die Konkurrenzreaktion, das ist die  $N_2$ -Bildung, in Erscheinung tritt. In wäßriger Lösung hingegen wird die  $N_2$ -Bildung durch die wesentlich schneller ablaufende  $N_2O$ -Bildung stark zurückgedrängt.

Es war nun noch fraglich, über welche Zwischenstufen die  $N_2$ -bildende Reaktion abläuft. *Schenck*<sup>13</sup>, der erstmals bei Oximen aus der Gallensäurereihe eine Gasentwicklung mit  $\text{HNO}_2$  beobachtete, nimmt die intermediäre Bildung von Diazoniumverbindungen an. Wir können auf Grund unserer Versuche derzeit nur sagen, daß die  $N_2$ -bildende Reaktion eng mit der  $N_2O$ -bildenden Reaktion gekoppelt ist und möglicherweise über ein- und dasselbe Zwischenprodukt verläuft.

Wir haben oben erwähnt, daß außer der Hauptreaktion (I), die bei  $20^\circ\text{C}$  quantitativ abläuft und die bisher Gegenstand der Betrachtung war, bei höherer Temperatur noch eine Nebenreaktion einsetzt, die bei

Furfuroloxim 0,1 Mol Gas liefert (in Abb. 2 mit *II* bezeichnet). Es ist wahrscheinlich, daß die Nebenreaktion durch Furfurol verursacht wird, das bei der Reaktion I entsteht und das in geringem Maße  $\text{HNO}_2$  zu  $\text{N}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  reduziert.

### Cyklohexanonoxim

Wir untersuchten zunächst die gasförmigen Reaktionsprodukte der Reaktion Cyklohexanonoxim/ $\text{HNO}_2$ . Wir fanden *ähnliche Zusammenhänge wie bei Furfuroloxim*: bei  $20^\circ\text{C}$  (Abb. 3) wurde 1 Mol ( $\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$ ) erhalten; die Abhängigkeit der  $\text{N}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Entwicklung von der  $\text{NO}_2^-$ -Konzentration war dieselbe wie bei Furfuroloxim; auch konnten wir

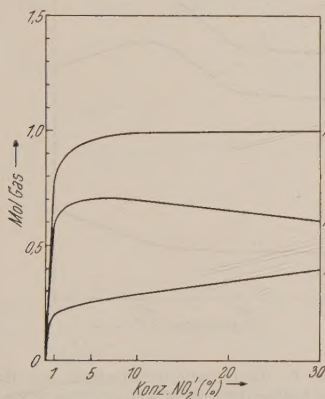


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion von Cyklohexanonoxim mit  $\text{HNO}_2$  bei  $20^\circ\text{C}$

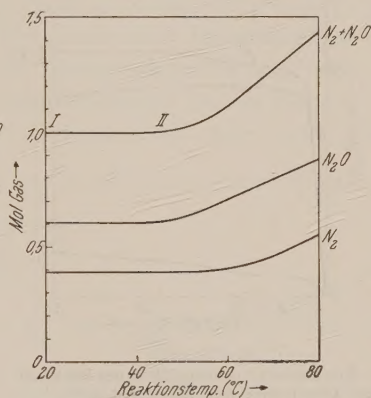


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Cyklohexanonoxim mit  $\text{HNO}_2$  (30%ige Nitritlösung)

die bei dieser Reaktion zu erwartende Carbonylverbindung (vgl. obiges Reaktionsschema), das ist Cyklohexanon, präparativ isolieren. Man darf daher wohl annehmen, daß auch die Reaktion *Cyklohexanonoxim/ $\text{HNO}_2$  über ein Nitrin* verläuft.

Besonders ausgeprägt ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktion Cyklohexanonoxim/ $\text{HNO}_2$  (vgl. Abb. 4). Bei  $20^\circ\text{C}$  entsteht 1 Mol Gas. Diese Gasmenge ist — in Analogie zu Furfuroloxim — auf die Reaktion der Isonitrosogruppe mit  $\text{HNO}_2$  zurückzuführen (in Abb. 4 mit *I* bezeichnet). Bei  $40^\circ\text{C}$  setzt eine *zweite Reaktion (II)* ein, die bei  $80^\circ\text{C}$  insgesamt 0,42 Mol Gas (0,26 Mol  $\text{N}_2\text{O}$  und 0,16 Mol  $\text{N}_2$ ) ergibt. Als Ursache der Reaktion II darf man Cyklohexanon ansehen, das bei der Reaktion I entsteht und dessen aktivierte Methylengruppe mit  $\text{HNO}_2$  in der Hitze unter Gasentwicklung weiterreagiert. Damit ist auch hier — wie bei Furfuroloxim — die aus dem Oxim entstehende Carbonylverbindung der Ausgangspunkt für die Nebenreaktion.

## Acetonoxim

Läßt man Nitrit bei 20° C in saurer Lösung auf Acetonoxim einwirken (vgl. Abb. 5), so beobachtet man bei geringen Nitritkonzentrationen (das ist bis etwa 5% Nitrit) dieselben Erscheinungen, wie sie bei Furfuroloxim und Cyklohexanonoxim besprochen wurden. Unter diesen Bedingungen reagiert mit  $\text{HNO}_2$  hauptsächlich nur die primär vorhandene Isonitrosogruppe (Reaktion I).

Steigert man jedoch die Nitritkonzentration über 5%, so steigt die Gasmenge über 1 Mol; es macht sich hier also schon bei 20° C eine

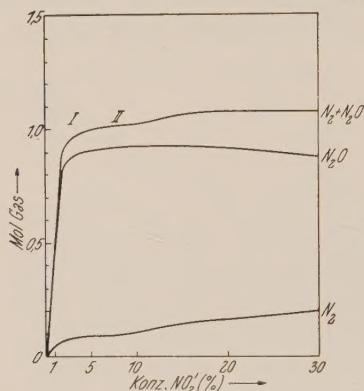


Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion von Acetonoxim mit  $\text{HNO}_2$  bei 20° C

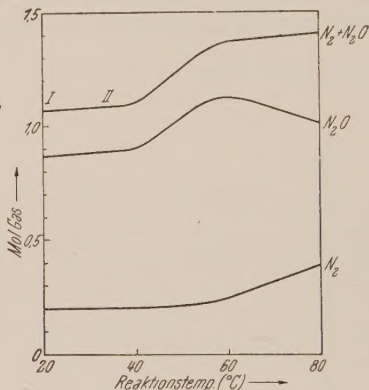


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Acetonoxim mit  $\text{HNO}_2$  (30%ige Nitritlösung)

*Nebenreaktion* bemerkbar (in Abb. 5 mit II bezeichnet). Als Ursache dieser Nebenreaktion ist die bei der Reaktion I entstehende Carbonylverbindung, das ist Aceton, anzusehen. Nach *Claisen*<sup>14</sup> entsteht durch Einwirkung von  $\text{HNO}_2$  auf Aceton Isonitrosoaceton, dessen Isonitrosogruppe der Ausgangspunkt für die weitere Gasentwicklung ist.

Bei Temperaturerhöhung tritt die Nebenreaktion II, wie zu erwarten, besonders stark hervor (vgl. Abb. 6); das zusätzliche Gasvolumen beträgt dann 0,40 Mol. Eliminiert man hingegen die aktivierten Methylgruppen des Acetons durch Bromierung, so bleibt die Nebenreaktion II aus und man erhält genau 1 Mol Gas, was der Reaktion I (Reaktion der primär vorhandenen Isonitrosogruppe) entspricht.

## Benzoinoxim

Wie aus Abb. 7, die die Temperaturabhängigkeit der Reaktion Benzoinoxim/ $\text{HNO}_2$  darstellt, zu ersehen ist, reagiert die Isonitrosogruppe dieser Verbindung erst bei 40° C quantitativ unter Freisetzung eines Mols ( $\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$ ), da die Probe bei 20° C noch nicht vollständig gelöst war.

Ab  $40^{\circ}\text{C}$  ist eine zweite Reaktion (II) feststellbar, die zum Unterschied von der Isonitrosoanomalie 90%  $\text{N}_2$  und 10%  $\text{N}_2\text{O}$  gibt. Zur Verdeutlichung wurden in Abb. 7 die  $\text{N}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Mengen, die für die Reaktion I anzunehmen sind, strichliert gezeichnet.

Da wahrscheinlich war, daß die Nebenreaktion II durch Nitrosierung des aromatischen Systems von Benzoinoxim zustande kommt, haben wir eine aromatische Nitrosoverbindung (p-Nitrosodimethylanilin) zum Vergleich herangezogen und die Temperaturabhängigkeit der Reaktion Nitrosoverbindung/ $\text{HNO}_2$  aufgenommen. Abb. 8 zeigt, daß hierbei dieselbe Temperaturabhängigkeit wie bei der Nebenreaktion II (Abb. 7) auftritt.

Alle von uns untersuchten Oxime liefern also mit  $\text{HNO}_2$  bei  $20^{\circ}\text{C}$  1 Mol Gas. Diese Gasentwicklung ist durch die Isonitrosogruppe bedingt und stellt die Hauptreaktion dar. Bei Temperaturerhöhung oder, was gleichbedeutend ist, bei längerer Versuchsdauer kann man noch Neben-

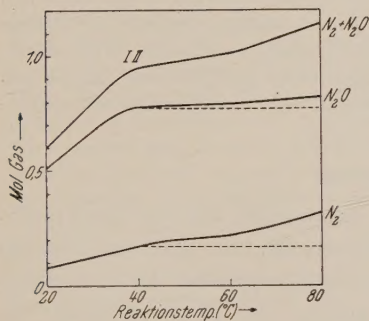


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Benzoinoxim mit  $\text{HNO}_2$  (30%ige Nitritlösung)

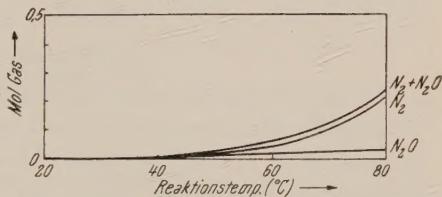


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Reaktion p-Nitrosodimethylanilin mit  $\text{HNO}_2$  (30%ige Nitritlösung)

reaktionen beobachten, die Bruchteile eines Mols Gas geben. Sie werden entweder durch die Carbonylverbindung, die bei der Hauptreaktion entsteht, verursacht oder durch sonstige anomale Gruppen, die im Molekül vorhanden sind.

### Experimenteller Teil

Zur Aufnahme aller Diagramme wurde eine Apparatur benützt, die aus einer Aminostickstoffapparatur nach Kainz<sup>15</sup> und einem Gaschromatographen nach Janak<sup>16</sup> bestand. Diese Anordnung wurde in einer früheren Arbeit von uns<sup>3</sup> ausführlich beschrieben.  $\text{NO}$  bzw.  $\text{CO}_2$ , die neben  $\text{N}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  im Reaktionsgas auftreten, wurden durch die verwendeten Absorptionsflüssigkeiten zurückgehalten und gelangten nicht zur Analyse.

### Reaktion der Oxime mit wäßriger Nitritlösung

a) Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion Oxim/ $\text{HNO}_2$  bei  $20^{\circ}\text{C}$ . Hierzu wurden in das Reaktionskölbchen der Aminostickstoffapparatur 4 bis 5 mg des betreffenden Oxims eingewogen und in 1 ml Eisessig + 1 ml 40%iger Natriumacetatlösung gelöst. Nachdem die Apparatur mit  $\text{CO}_2$  luftfrei gespült worden war, wurden 2 ml Natriumnitritlösung, deren Konzentration von

0,25 bis 30% variierte, zugesetzt. Zur Ausspülung des entstandenen Reaktionsgases wurde 30 Minuten  $\text{CO}_2$  (20 Blasen pro 10 Sekunden) durchgeleitet. Hierauf wurde das Azotometer, in dem sich das Reaktionsgas befand, an die Chromatographieapparatur angeschlossen und das Reaktionsgas chromatographiert. Die dabei erhaltenen Werte sind in den Abb. 1, 3 und 5 wiedergegeben.

b) *Temperaturabhängigkeit der Reaktion Oxim/ $\text{HNO}_2$* . Hierzu wurde die Probe wie oben in Eisessig-Natriumacetat gelöst und in der Aminostickstoffapparatur mit 2 ml 30%iger Nitritlösung versetzt. Dann wurde jeweils 10 Minuten auf die gewünschte Temperatur (40, 60 und 80° C) erwärmt, wieder auf 20° C abgekühlt und 20 Minuten mit  $\text{CO}_2$  gespült. Die erhaltenen Werte sind in den Abb. 2, 4, 6, 7 und 8 wiedergegeben.

#### Reaktion der Oxime mit Nitrosylbromid in Eisessig

Zur Herstellung der NOBr-Lösung wurden 2,5 ml Brom in 40 ml Eisessig gelöst, unter Umschütteln 6,9 g feingepulvertes Natriumnitrit eingetragen und vor Gebrauch mit  $\text{CO}_2$  luftfrei gespült. Dann wurden 3 mg Oxim in 2 ml Eisessig gelöst und die Lösung in der Aminostickstoffapparatur luftfrei gespült. Nach Zugabe von 2 ml obiger NOBr-Lösung wurde das entstandene Reaktionsgas mit  $\text{CO}_2$  in das Azotometer übergeführt und chromatographiert. Pro Mol Oxim wurde 1 Mol Stickstoff erhalten.  $\text{N}_2\text{O}$  war selbst chromatographisch nicht nachweisbar.

#### Zusammenfassung

Es wurde die Reaktion Oxim/ $\text{HNO}_2$  untersucht, die bei der Aminostickstoffbestimmung mindestens 1 Mol Gas ergibt, ohne daß eine primäre Aminogruppe vorhanden wäre. Die chromatographische Analyse ergab vorwiegend  $\text{N}_2\text{O}$  neben wenig  $\text{N}_2$ . Es gelang, die Reaktionsfolge, die zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung führt, zu klären. Demnach bildet sich bei Einwirkung von  $\text{HNO}_2$  auf ein Oxim ein Nitrimin, das in wäßriger Lösung unbeständig ist und zur Carbonylverbindung und Nitramid hydrolysiert wird. Nitramid ist unter den Bedingungen der Aminostickstoffbestimmung ebenfalls unbeständig und zerfällt augenblicklich in  $\text{N}_2\text{O}$ . Weiters konnte gezeigt werden, daß die Reaktionsfolge, die zur  $\text{N}_2$ -Bildung führt und deren Zwischenprodukte derzeit noch ungeklärt sind, eine Konkurrenzreaktion zur  $\text{N}_2\text{O}$ -liefernden Reaktion darstellt.

Bei Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion Oxim/ $\text{HNO}_2$  ergab sich, daß außer der besprochenen Hauptreaktion, die bei 20° C abläuft, bei höherer Temperatur noch Nebenreaktionen auftreten, die Bruchteile eines Mols Gas ( $\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$ ) liefern. Auch für diese Nebenreaktionen konnten Reaktionswege wahrscheinlich gemacht werden.

#### Summary

A study was made of the oxime- $\text{HNO}_2$  reaction, which in the determination of the amino nitrogen yields at least 1 mol gas without a primary amino group being present. The chromatographic analysis gave predominantly  $\text{N}_2\text{O}$  along with a little  $\text{N}_2$ . The succession of reactions, which lead to  $\text{N}_2\text{O}$ -formation, was elucidated. According to this, the action of  $\text{HNO}_2$  on an oxime gives a nitrimine, which is unstable in water solution and is hydrolyzed

to carbonyl compound and nitramide. Under the conditions of the amino nitrogen determination, the nitramide is likewise unstable and decomposes at once into  $N_2O$ . It was also shown that the succession of reactions which leads to  $N_2$  and whose intermediate products are as yet unexplained, presents a competing reaction to that giving  $N_2O$ .

When determining the temperature-dependence of the oxime- $HNO_2$  reaction, it was found that in addition to the main reaction just discussed, which occurs at  $20^\circ C$ , side reactions occur at higher temperatures, which yield fractions of a mol of gas ( $N_2 + N_2O$ ). Reaction paths that appear reasonable for these side reactions could also be developed.

### Résumé

Recherches sur la réaction des oximes sur  $HNO_2$  qui, lors du dosage de l'acide aminé, donne naissance à au moins une molécule gazeuse même en l'absence de tout groupe aminé primaire. L'analyse chromatographique a montré qu'il se formait principalement  $N_2O$  à côté d'un peu de  $N_2$ . Il a été possible d'établir la suite de réactions qui conduit à la formation de  $N_2O$ . Il se forme lors de l'action de  $HNO_2$  sur une oxime une nitrimine instable en solution aqueuse et s'hydrolysant en composé carbonylé et nitramide. Dans les conditions du dosage de l'azote aminé, la nitramide est également instable et se décompose instantanément en  $N_2O$ . En outre il a été possible de montrer que la suite réactionnelle qui conduit à la formation de  $N_2$  et dont les produits intermédiaires étaient à ce jour mal connus, donne lieu à une réaction concurrentielle à celle produisant  $N_2O$ .

Lors de l'étude de l'influence de la température sur la réaction oxime- $HNO_2$ , il est apparu qu'en dehors de la réaction principale citée qui s'effectue à  $20^\circ C$ , il se produit, à température plus élevée, des réactions secondaires qui donnent naissance à une fraction de molécule gazeuse ( $N_2 + N_2O$ ). Il a été possible d'établir également des mécanismes de réaction vraisemblables pour ces réactions secondaires.

### Literatur

- <sup>1</sup> D. D. van Slyke, J. Biol. Chem. **9**, 185 (1911).
- <sup>2</sup> G. Kainz und F. Schöller, Z. physiol. Chem. **301**, 259 (1955); s. auch Naturwiss. **42**, 209 (1955).
- <sup>3</sup> G. Kainz und H. Huber, Mikrochim. Acta [Wien], **1959**, 51.
- <sup>4</sup> L. Claisen und O. Manasse, Ann. Chem. **274**, 84 (1893).
- <sup>5</sup> A. Angeli und E. Rimini, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 1077 (1895); s. auch F. Tiemann, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 1079 (1895).
- <sup>6</sup> R. Scholl, Ann. Chem. **338**, 1 (1904).
- <sup>7</sup> J. W. Suggitt, G. S. Myers und G. F. Wright, J. Org. Chem. **12**, 373 (1947); s. auch A. H. Lambertson, Chem. Rev. **5**, 75 (1951).
- <sup>8</sup> J. Thiele und A. Lachmann, Ann. Chem. **288**, 297 (1895).
- <sup>9</sup> J. N. Brønsted und K. Pederson, Z. physik. Chem. **108**, 185 (1924).
- <sup>10</sup> Ch. A. Marlies und V. K. La Mer, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1812 (1935); s. auch Inorganic Syntheses. New York und London: McGraw-Hill Book Company. 1939. S. 68.
- <sup>11</sup> H. Schmid, Chem.-Ztg. **76**, 565 (1954).
- <sup>12</sup> E. Müller und W. Rundel, Chem. Ber. **91**, 466 (1958).
- <sup>13</sup> M. Schenck, Mh. Veterinärmedizin **10**, 509 (1955).
- <sup>14</sup> L. Claisen, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 252 (1887).
- <sup>15</sup> G. Kainz, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 349.
- <sup>16</sup> J. Janak, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1038.

Société d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture  
98 bis, Boulevard Héloïse — Argenteuil (Seine-et-Oise)

## Séparation et dosage de traces de sodium contenues dans des sels de potassium

Par

**J. Angot**

Avec 2 figures

(Reçu le 24 septembre 1958)

De nombreux travaux ont déjà traité de la séparation des métaux alcalins par chromatographie sur échangeurs d'ions. Les premiers, *Cohn* et *Kohn*<sup>1</sup> ont réalisé une séparation à peu près complète des métaux alcalins. Par la suite, *Kayas*<sup>2,3</sup>, *Beukenkamp* et *Rieman*<sup>4</sup>, *Wickbold*<sup>5</sup> ont amélioré la technique de séparation et obtenu d'excellents résultats. Toutefois, le rapport Na/K était généralement voisin de l'unité (rapport minimum Na/K = 0,03 pour *Beukenkamp* et *Rieman*). Seuls *Bouchez* et *Kayas*<sup>6</sup> ont effectué la séparation de traces de sodium grâce à la chromatographie sur échangeurs d'ions; mais le constituant pondérable était un sel de magnésium.

Nous avons donc cherché à mettre au point une technique de séparation et de dosage des ions  $\text{Na}^+$  contenus dans des sels de potassium réputés purs. Une méthode chimique élaborée dans le Laboratoire de notre Société<sup>7</sup> avait permis un dosage satisfaisant de très faibles quantités de  $\text{Na}^+$ , mais d'une façon toutefois assez laborieuse.

La plupart des travaux effectués sur la séparation des métaux alcalins faisaient appel à des traceurs radioactifs (irradiations à la pile). Cette technique a l'avantage de ne pas nécessiter de fractionnement, le dosage étant fait après étalonnage par comptage direct sur l'effluent à l'aide d'un compteur G.-M. placé à l'intérieur d'un serpentin. Nous avons cherché à éviter l'emploi de ce mode de détection par ailleurs fort simple, pour des raisons de sécurité (la précision que nous demandions exigeant des activités spécifiques relativement élevées) et de commodité (l'irradiation ne se prête pas à la série et exige un temps de réponse assez long).

Nous avons fait appel à un fractionneur automatique pour la séparation et à la photométrie de flamme pour les dosages. Nous avons déjà effectué des dosages directs de sodium par photométrie grâce à l'emploi d'étalons mixtes Na—K, mais nous étions limités dans cette voie par les traces de sodium contenues dans les étalons potassiques. Après séparation, la photométrie de flamme a donné entière satisfaction tant en précision qu'en rapidité pour le dosage de  $\text{Na}^+$  dans les différentes fractions.

Le dosage du potassium étant effectué directement par la même méthode, nous avons trouvé inutile de recueillir quantitativement des fractions de cet ion. Nous nous sommes donc limités à la séparation du sodium, d'où un gain de temps appréciable (la colonne est débarrassée des ions autres que  $\text{Na}^+$  pendant la nuit, sans surveillance).

Nous présentons ci-dessous la technique employée ainsi que les résultats obtenus en laissant de côté toutes considérations purement théoriques, par ailleurs fort bien exposées par plusieurs auteurs<sup>8-13</sup>.

## I. Séparation du sodium

### A. Conditions générales

#### Colonne

Nous avons utilisé une colonne en verre Pyrex de 1 cm de diamètre intérieur et 40 cm de longueur utile. L'ensemble de la colonne et de ses annexes est représenté sur la fig. 1. Dès que la prise de solution à analyser est passée sur la colonne, l'écoulement de l'acide chlorhydrique d'éluant se fait sans surveillance grâce au remplissage à niveau constant de l'ampoule.

Dans l'intervalle de temps nécessaire à l'éluant du sodium (4 heures environ), la charge sur la colonne reste pratiquement constante, étant donné le volume relativement important de la réserve d'éluant (2 à 5 litres) et le faible volume recueilli à la base de la colonne (250 à 300 ml).

Cette colonne et ses accessoires ont été traités avant usage à l'acide chlorhydrique concentré chaud afin de passiver les parois internes et

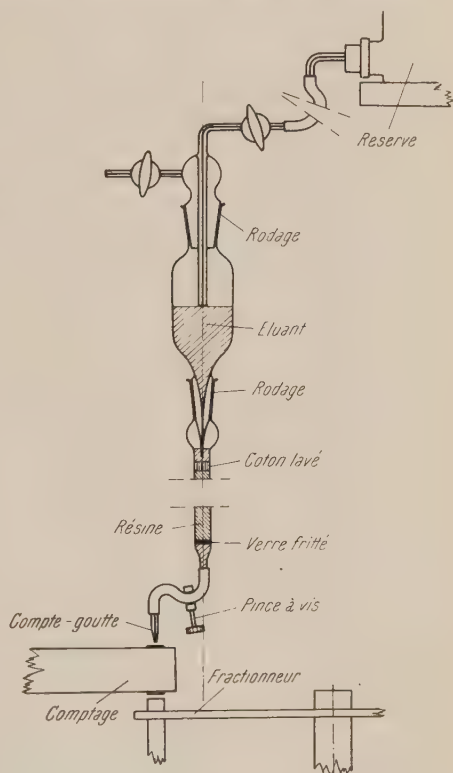


Fig. 1

éviter ainsi la solubilisation d'ions alcalins provenant du verre. Ce traitement s'est avéré suffisant puisque le sodium n'a pas été détecté dans les effluents purs. Toutefois, nous nous proposons d'utiliser un appareillage en quartz pour éviter la sujétion d'un lavage chlorhydrique chaud trop fréquent ou la cession éventuelle d'ions  $\text{Na}^+$  par l'appareil à la solution.

### *Collecteur de fractions*

Pour mettre au point les différentes conditions de l'élution, principalement pour connaître le volume nécessaire afin de recueillir tous les ions  $\text{Na}^+$ , nous avons utilisé un collecteur de fractions automatique.

Les tubes à essais de ce fractionneur ont subi le même traitement que la colonne à chromatographie et cette dernière a été placée au-dessus du collecteur à la place qui lui est destinée, au-dessus du dispositif de comptage des gouttes.

Le nombre de gouttes par millilitre a été déterminé grâce à un étalonnage préalable.

### *Résine*

Nous avons été amenés à choisir comme échangeur de cations l'Amberlite IR 120.

Après lavage par décantation, pour la débarrasser des particules trop fines, la résine est séchée à l'air et tamisée. Nous avons utilisé d'abord pour essai la fraction 35—60 mesh, nous proposant de continuer avec une granulométrie plus fine. Mais devant les excellents résultats obtenus avec cette fraction, nous n'avons pas employé d'autre granulométrie. Il est certain que les fractions 60—80 ou 80—100 mesh donneraient une séparation au moins aussi bonne, tout en conservant un débit suffisant.

La résine est utilisée sous forme  $\text{H}^+$  après avoir subi plusieurs cycles d'échange  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  par traitement avec des solutions de  $\text{NaCl}$  à 5% et de  $\text{HCl}$  4 N. La résine est finalement laissée sous forme  $\text{H}^+$  et placée dans la colonne parfaitement verticale de la façon habituelle (en veillant particulièrement à l'absence de bulles d'air); elle y est lavée jusqu'à un  $\text{pH}$  voisin de la neutralité avec de l'eau distillée.

### *Pureté des réactifs*

Notre but étant de doser des traces de sodium, nous avons utilisé des réactifs exempts de cet élément.

L'eau distillée provenant d'un appareil à distillation sous vide est passée sur une colonne d'Amberlite IR 120 sous forme  $\text{H}^+$  et stockée en flacons de polythène *neufs*.

L'acide chlorhydrique est un acide pur redistillé dans le quartz (après dilution pour distiller l'azéotrope correspondant environ à 6 N) et stocké en flacons de polythène *neufs*.

### *Solution à analyser*

Nous avons choisi un poids d'échantillon tel que nous soyons très éloignés de la capacité théorique de la colonne, tout en restant dans un domaine tel que le dosage du sodium soit toujours possible. Le volume utile de la colonne (de 1 cm de diamètre intérieur et 40 cm de longueur utile) est d'environ 32 cm<sup>3</sup>; cela correspond à une *capacité théorique* de

$$32 \cdot 2 = 64 \text{ milliéquivalents}$$

puisque le fabricant indique 2 méq par cm<sup>3</sup> d'Amberlite IR 120.

Notre prise est d'environ 3 méq de K (élément principal) correspondant par exemple à environ 200 mg de KCl. C'est le vingtième de la capacité théorique.

Ainsi, les ions Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> seront fixés sur la partie supérieure du lit de résine et il restera un nombre suffisant de plateaux théoriques dans la partie inférieure (19/20 théoriques) pour permettre une séparation complète.

(Signalons que l'utilisation d'une colonne de 20 cm de longueur utile avait conduit à une séparation acceptable avec toutefois un léger chevauchement entre les ions Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>.)

### *Eluant*

Pour nos premières séparations Na/K (Na/K  $\neq$  1), l'acide HCl 0,5 N avait été utilisé, car des volumes trop importants d'acide HCl 0,1 N auraient été nécessaires pour éluer complètement le potassium (affinité de K<sup>+</sup> pour la résine > affinité de Na<sup>+</sup>).

Nous avons essayé les 2 acides pour le dosage des traces de sodium et avons définitivement adopté l'acide HCl 0,5 N. Les 2 acides donnent des séparations de qualités identiques avec toutefois une moins grande dilution pour l'acide 0,5 N.

### *Vitesse d'élution*

Une vitesse relativement réduite a été adoptée afin de se trouver aussi près que possible des conditions d'équilibre. Après essais, nous avons finalement choisi un flux de 1 à 1,5 ml/cm<sup>2</sup>/mn. Avec un tel flux, 200 ml sont nécessaires pour recueillir tous les ions Na<sup>+</sup>. Il suffit donc de 4 heures environ, ce qui n'est pas considérable. La séparation et le dosage peuvent être menés à bien dans le courant d'une seule journée.

Avec des flux plus importants (3 à 5 ml/cm<sup>2</sup>/mn), la qualité de la séparation est moins bonne et les chevauchements des courbes d'élution du sodium et du potassium apparaissent.

### *Régénération de la colonne*

Pour que la colonne puisse servir à un nouveau dosage, elle doit être débarrassée des ions autres que Na<sup>+</sup>, en particulier K<sup>+</sup>. Il suffit de poursuivre l'élution avec le même acide et avec le même flux pendant une nuit et de vérifier, le lendemain matin, l'absence d'ion alcalin dans l'effluent.

Si la substance à analyser contient, à côté du potassium, des quantités relativement importantes de fer, aluminium, calcium, magnésium, la régénération précédente ne suffit pas. Il faut, en plus, faire passer sur la colonne de l'acide HCl 4 N (100 ml à un flux de 3 ml/cm<sup>2</sup>/mn). Après rinçage à l'eau distillée, la colonne est prête pour un nouveau dosage.

Il est naturellement plus pratique d'avoir deux séries de colonnes; l'une en régénération, l'autre en usage.

### *B. Mode opératoire appliqué au dosage du sodium dans un KCl pur*

#### *Recherche du volume à recueillir*

Dès que la résine sous forme H<sup>+</sup> est placée dans la colonne et lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralité, on introduit dans l'ampoule une aliquote de la solution neutre de KCl correspondant environ à 200 mg de KCl (volume minimum = 50 ml).

Pour l'adsorption des cations sur la résine le flux est ajusté, à l'aide de la pince à vis, entre 1 et 2 ml/cm<sup>2</sup>/mn. L'effluent n'est pas recueilli. L'ampoule est rincée 3 ou 4 fois avec quelques ml d'eau distillée.

A ce moment, on met en place le dispositif d'adduction de l'éluant HCl 0,5 N, le plateau du fractionneur est mis en route et le flux est ajusté aux environs de 1 ml/cm<sup>2</sup>/mn.

Les fractions recueillies ont un volume de 10 ml.

#### *Analyses courantes*

Le dosage du sodium dans les fractions précédentes permet de connaître le nombre de fractions contenant du sodium et par conséquent le volume total contenant tous les ions Na<sup>+</sup>.

Si les mêmes conditions générales sont respectées, ce volume total sera reproductible et il suffira de recueillir l'effluent en une seule fois, dans une fiole jaugée du volume le plus approché, par exemple.

Il n'y aura alors qu'à effectuer un seul dosage photométrique sur le contenu de cette fiole.

## II. Dosage du sodium par photométrie de flamme

### A. Préparation des étalons

Le produit de départ sera du NaCl pur pour analyse, broyé et séché pendant 4 heures à 200° C.

On préparera une solution mère neutre à 4000 mg Na<sup>+</sup>/l et, par dilution, les étalons suivants tous rendus HCl 0,5 N, et stockés en flacons de polythène *neufs*:

0, 0,2, 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20 mg Na<sup>+</sup>/l.

Pour rendre les étalons HCl 0,5 N, on utilisera le même acide chlorhydrique dont on s'est servi pour faire l'éluant chromatographique.

### B. Dosage du sodium

Il est effectué à l'aide d'un photomètre à flamme froide (air-propane ou air-butane) d'une grande simplicité:

Isolement de la raie caractéristique par filtre interférentiel.

Détection de cette raie et mesure de son intensité par un système cellule à couche d'arrêt — galvanomètre évitant l'emploi d'un amplificateur électronique.

Tout appareil de ce type peut convenir à condition de répondre aux exigences suivantes:

- 1° pression parfaitement stable des circuits air et gaz;
- 2° sensibilité suffisante pour permettre de doser 5 mg de sodium sur la totalité de l'échelle, sur la position la plus sensible;
- 3° parfaite stabilité de la réponse dans l'intervalle d'une série de mesures; étalon inférieur — inconnu — étalon supérieur;
- 4° volumes morts de l'appareil (chambre de pulvérisation + tuyauterie) suffisamment faibles pour permettre une réponse rapide et éviter des rinçages prolongés avant la lecture.

Pour vérifier la validité des résultats obtenus avec un tel photomètre, nous avons fait appel *une seule fois* à un photomètre Beckman DU (flamme air-acétylène).

Les chiffres obtenus de part et d'autre ont été absolument concordants (voir plus loin: résultats).

De toute façon, dès que la mise au point de l'élution est faite, le dosage du sodium est effectué non plus sur des fractions de 10 ml, mais sur une fiole de 125 ou 150 ml, ce qui permet de nombreux passages, donc l'amélioration certaine de la précision:

un dosage isolé donne un résultat compris dans l'intervalle  $\pm 2\%$  relatif;

une série de 6 dosages donne un résultat compris dans l'intervalle  $\pm 0,3\%$  relatif.

### III. Résultats obtenus

Voici, à titre d'exemple, les résultats obtenus pour le dosage du sodium dans un KCl, pour analyse, d'origine commerciale.

#### A. Tracé et examen de la courbe d'élution d'un fractionnement

Après application du mode opératoire précédemment défini, le sodium a été dosé dans les fractions de 10 ml.

Sur la fig. 2 sont tracées les courbes d'élution de deux passages sur colonne, pour des poids sensiblement égaux de KCl (200 mg), mais pour deux flux différents (0,55 et 1 ml/cm<sup>2</sup>/mn).

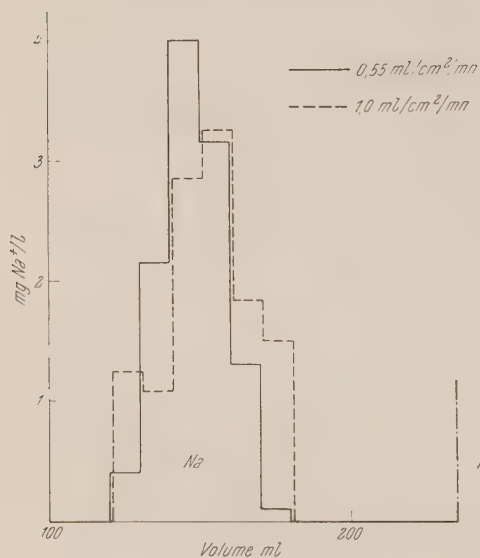


Fig. 2

Sont portés:  
 en abscisses: les volumes d'élution;  
 en ordonnées: le résultat du dosage du sodium sur chaque fraction, exprimé en mg de Na<sup>+</sup> par litre.

De l'examen de ces courbes, on peut tirer les conclusions suivantes:

1<sup>o</sup> Il est possible sans aucun inconvénient de rejeter systématiquement les 80 premiers ml afin d'éviter une dilution inutile. Il est prudent de conserver une marge de sécurité d'une vingtaine de ml avant l'apparition des ions Na<sup>+</sup>.

2<sup>o</sup> La courbe d'élution est reproductible pour des conditions générales identiques. Cependant une variation de flux de 50% n'apporte pratiquement aucune variation du volume total contenant Na<sup>+</sup>. Tout au plus peut-on observer un front légèrement plus raide pour le flux le plus faible.

3<sup>o</sup> La séparation Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> est effective puisque plus de 50 ml exempts d'ions alcalins séparent les deux zones Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>.

#### B. Volumes à recueillir pour analyses courantes

On peut donc envisager, à la vue des courbes précédentes, d'effectuer les analyses courantes en toute sécurité.

Voici dans quelles conditions nous préconisons d'opérer:  
 rejeter les 80 premiers ml;

recueillir les ions  $\text{Na}^+$  dans une fiole de 125 ml (passivée à  $\text{HCl}$ );  
recueillir 50 ml supplémentaires pour vérification de l'absence d'ions  $\text{Na}^+$ .

*C. Calculs et expression des résultats — Précision*

*Avec fractionnement*

Soit  $x$  la teneur en sodium de chaque fraction exprimée en mg/l,  
soit  $v$  le volume de chaque fraction.

Nous avons:

$$\frac{x \cdot v}{1000} = p \text{ mg de sodium dans chaque fraction}$$

soit  $p, p', p'', p''' \dots$  le poids de sodium en mg dans chaque fraction;

soit  $P$  le poids de  $\text{KCl}$  exprimé en mg contenu dans la prise pour élution, nous avons:

$$\frac{(p + p' + p'' + p''' \dots) \cdot 100}{P} = \text{Na}\%.$$

*Sans fractionnement*

Soit  $X$  la teneur en sodium du volume  $V$  recueilli exprimée en mg/l;  
soit  $P$  le poids de  $\text{KCl}$  contenu dans la prise pour élution exprimé en mg:

Nous avons:

$$\frac{X \cdot V}{10 \cdot P} = \text{Na}\%.$$

Les Tableaux I et II donnent les résultats obtenus pour les 2 élutions dont les courbes sont représentées sur la fig. 2.

Tableau I. Photomètre à flamme froide

| fractions | volume en ml | mg Na/l | mg Na  |
|-----------|--------------|---------|--------|
| 13        | 10           | 0,40    | 0,0040 |
| 14        | 10           | 2,15    | 0,0215 |
| 15        | 10           | 4,00    | 0,0400 |
| 16        | 10           | 3,15    | 0,0315 |
| 17        | 10           | 1,30    | 0,0130 |
| 18        | 10           | 0,10    | 0,0010 |

$P = 206 \text{ mg KCl}$

total = 0,1110

$$\text{Na}\% = \frac{0,111 \cdot 100}{206} = 0,054\%$$

Tableau II. Beckman DU

| fractions | volume en ml | mg Na/l | mg Na  |
|-----------|--------------|---------|--------|
| 13        | 10           | 1,23    | 0,0123 |
| 14        | 10           | 1,07    | 0,0107 |
| 15        | 10           | 2,85    | 0,0285 |
| 16        | 10           | 3,25    | 0,0325 |
| 17        | 10           | 1,82    | 0,0182 |
| 18        | 10           | 1,49    | 0,0149 |

 $P = 200,5 \text{ mg KCl}$ 

total = 0,1171

$$\text{Na}\% = \frac{0,1171 \cdot 100}{200,5} = 0,0585\%$$

Pour un passage sans fractionnement et avec un photomètre à flamme froide, nous avons obtenu pour le même sel les résultats suivants:

$$P = 206 \text{ mg KCl},$$

$$V = 125 \text{ ml},$$

$$X = 0,94 \text{ mg Na/l}^*$$

$$\frac{X \cdot V}{10 \cdot P} = \frac{0,94 \cdot 125}{10 \cdot 206} = 0,057\% \text{ Na.}$$

Ces trois chiffres (0,054 — 0,0585 — 0,057%), obtenus à l'aide de trois analyses faites à partir de 3 dilutions différentes et grâce à deux photomètres de flamme différents, nous permettent de constater l'excellente reproductibilité de la méthode.

On peut ainsi doser le sodium à des teneurs aussi faibles que 0,05% avec une précision relative de l'ordre de  $\pm 5\%$ .

#### IV. Conclusion

Ce dosage de traces de sodium fait appel à deux techniques relativement récentes:

- la chromatographie sur échangeurs d'ions;
- la photométrie de flamme.

La chromatographie permet de se trouver dans des conditions idéales pour la photométrie de flamme, en particulier: absence d'ions interférents; seul le cation à doser est présent dans la solution.

La sensibilité de la photométrie de flamme permet certainement de doser le sodium en dessous de 0,05%. Toutefois, la précision relative risque d'en être affectée si l'on ne prend pas des précautions supplémentaires indispensables:

- utilisation de quartz pour la colonne et ses accessoires;
- atmosphère du laboratoire exempte de poussières;
- pureté rigoureuse des réactifs employés: HCl, eau distillée.

\* Moyenne de 5 passages successifs.

Avec de telles garanties, il est permis d'envisager de doser 0,001 % de sodium dans les sels de potassium avec une précision relative de  $\pm 10\%$ .

La mise au point de l'élution par fractionnement étant faite une fois pour toutes (à condition de respecter les mêmes données générales), il est possible, pour les analyses courantes, d'opérer en série. Une personne peut surveiller sans difficulté 4 colonnes, grâce au dispositif automatique d'élution. Ceci est maintenant du domaine courant de notre laboratoire d'analyse.

La quantité de sodium présente dans la fiole de 125 ml est telle qu'il n'est pas besoin de faire appel à des appareils tel que le Beckman, de manipulation longue, délicate et par conséquent nécessitant un personnel plus entraîné; ce n'est pas le cas des photomètres simples.

Nous pouvons également, grâce à la chromatographie, envisager la fabrication de solutions potassiques exemptes de sodium. La possession de telles solutions peut être précieuse pour le dosage direct des ions  $\text{Na}^+$  dans des sels courants ( $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , etc.), par photométrie de flamme à l'aide d'étalons mixtes. Avec des étalons ordinaires, on se trouve limité par leur teneur propre en sodium.

Cette remarque est de nature à donner un essor supplémentaire à la méthode photométrique qui ne veut faire appel qu'à des appareils simples à réponse rapide.

Il nous semble à présent possible, dans un proche avenir, de mettre au point, à l'aide des mêmes techniques, les dosages suivants:

dosage de traces de potassium dans les sels de sodium;

dosage du rubidium et du césium dans les sels de potassium et de sodium;

dosage du potassium et du sodium dans les sels de rubidium et de césium;

dosage du lithium dans les sels de potassium et de sodium.

### Résumé

Pour séparer et doser les traces de sodium dans les sels de potassium, l'auteur fait appel à deux techniques relativement récentes: la chromatographie sur échangeurs d'ions, la photométrie de flamme.

La chromatographie permet de se trouver dans des conditions idéales pour la photométrie de flamme (un seul cation, un seul anion).

Il est possible, en s'entourant de précautions indispensables, de doser 0,001 % de sodium à  $\pm 10\%$ , grâce à la sensibilité de la photométrie de flamme, et ceci, malgré l'extrême simplicité de l'appareil utilisé.

### Zusammenfassung

Zur Trennung und Bestimmung von Natriumspuren in Kaliumsalzen werden die Ionenaustauschchromatographie und die Flammenphotometrie

verwendet. Die Chromatographie ermöglicht die Einhaltung der für die Flammenphotometrie bestgeeigneten Bedingungen: je ein Kation und ein Anion. Bei Beachtung der angegebenen Arbeitsvorschriften läßt sich dank der Empfindlichkeit der Flammenphotometrie trotz größter Einfachheit der verwendeten Geräte 0,001% Natrium mit einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$  bestimmen.

### Summary

To separate and determine traces of sodium in potassium salts, the author used two relatively recent techniques: chromatography on ion exchangers, and flame photometry.

The chromatography made it possible to discover ideal conditions for the flame photometry (a single cation, one anion).

It is possible, by providing certain indispensable precautions, to determine 0.001% of sodium within  $\pm 10\%$ , thanks to the sensitivity of the flame photometry, and even so, despite the extreme simplicity of the apparatus required.

### Bibliographie

- <sup>1</sup> W. E. Cohn et H. W. Kohn, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1986 (1948).
- <sup>2</sup> G. Kayas, C. r. acad. sci., Paris **228**, 1002 (1949).
- <sup>3</sup> G. Kayas, J. chim. phys. **47**, 408 (1950).
- <sup>4</sup> J. Beukenkamp et W. Rieman, Analyt. Chemistry **22**, 582 (1950).
- <sup>5</sup> R. Wickbold, Z. analyt. Chem. **132**, 401 (1951).
- <sup>6</sup> R. Bouchez et G. Kayas, C. r. acad. sci., Paris **228**, 1222 (1949).
- <sup>7</sup> N. Mevel et L. Vanoverberghe, XXVII<sup>ème</sup> Congrès International de Chimie Industrielle. Bruxelles. 1954.
- <sup>8</sup> G. E. Boyd, J. Schubert et A. W. Adamson, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2818 (1947).
- <sup>9</sup> G. E. Boyd, A. W. Adamson et L. S. Myers, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2836 (1947).
- <sup>10</sup> G. E. Boyd, A. W. Adamson et L. S. Myers, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2849 (1947).
- <sup>11</sup> E. R. Tompkins et S. W. Mayer, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2859 (1947).
- <sup>12</sup> R. Kunin et R. J. Myers, Ion Exchange Resins. New York: Wiley. 1950.
- <sup>13</sup> O. Samuelson, Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley. 1953.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Bergakademie Freiberg/Sachsen

## Untersuchungen an Tüfelpapieren

Von

Gerhard Ackermann

Nach Versuchen von *Christa Paetzold*

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Oktober 1958)

### 1. Einleitung

Seit der Einführung der Tüpfelmethode in die qualitative Analyse durch *Feigl* wurden schon einige Untersuchungen über die Rolle des als Träger dienenden Papiers durchgeföhrt, ohne daß bisher Klarheit über dessen Einfluß erhalten werden konnte. Alle im Handel befindlichen Papiersorten, die für die Tüpfelanalyse als besonders geeignet bezeichnet werden, dürften nach rein empirischen Gesichtspunkten ausgewählt worden sein, wobei Saugfähigkeit und Reinheit des Materials eine bestimmende Rolle gespielt haben.

Die ersten uns bekannten systematischen Versuche über Zusammenhänge zwischen der Papiersorte und der Empfindlichkeit einer Tüpfelreaktion stammen von *Pawlinowa* und *Bach*<sup>1</sup>, die fanden, daß die Empfindlichkeit des Nachweises von Kaliumhexacyanoferrat(II) durch Eisen(III)-chlorid bei aschefreien Papieren größer ist als bei anderen Sorten. Zum gleichen Ergebnis kamen auch *Rush* und *Rogers*<sup>2</sup>, die zwei katalytische Reaktionen auf Kupfer (mit Resorcin und Dinitrobenzol) prüften. Sie fanden Empfindlichkeitsunterschiede um eine Zehnerpotenz.

Besonders umfassende Versuche stellten *West* und *Hamilton*<sup>3</sup> an, die die Empfindlichkeit von vier Tüpfelproben an 50 Filterpapiersorten prüften. Sie erhielten bei der Reaktion auf Blei mit Natriumrhodizonat sogar Empfindlichkeitsdifferenzen von zwei Zehnerpotenzen. Allerdings gelang es ihnen trotz des recht großen Zahlenmaterials nicht, den Grund für das unterschiedliche Verhalten festzustellen.

Da bisher alle Untersuchungen nur unter dem Gesichtswinkel der auszuföhrenden Reaktion gemacht wurden, haben wir versucht, das

Problem durch Bestimmung möglichst vieler Kenngrößen der Papiere aufzuklären. Dabei schien es uns nötig, nicht nur die Kapillareigenschaften der Papierfilze zu messen, sondern auch die Wirkung als Ionenaustauscher zu erfassen.

## 2. Untersuchungsmethoden

### a) Papiertechnische Untersuchungen

#### α) Bestimmung des Flächengewichtes (Quadratmetergewicht)

Das Flächengewicht wurde an 80 cm<sup>2</sup> großen Stücken bestimmt, die nach Lagerung bei 19° C und 51% relativer Feuchtigkeit auf der Analysenwaage gewogen wurden\*.

#### β) Bestimmung der Papierdicke

Die Messung erfolgte nach den Angaben des Merkblattes 111 des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Die Tasterfläche wurde mit 1 kg/cm<sup>2</sup> belastet. Wegen der Inhomogenität der Papiere wurde jeweils das Mittel aus zehn Messungen genommen (vgl. dazu auch <sup>4</sup>).

#### γ) Bestimmung der Saughöhe

Wird ein Papierstreifen senkrecht mit einem Ende einige Millimeter tief in Wasser getaucht, so versteht man unter der *Saughöhe* die in Millimeter ausgedrückte Entfernung des Wasserspiegels von der Stelle, bis zu der das Wasser nach einer bestimmten Zeit im Streifen emporgestiegen ist (nach <sup>4</sup>). Nach dem Merkblatt V/15 des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure wird die Saughöhe an 15 mm breiten und 210 mm langen Streifen bestimmt und die zurückgelegte Strecke nach 10 Minuten abgelesen.

Wegen der durch die Herstellung bedingten Anisotropie der Kapillareigenschaften der meisten Filterpapiere wird die Saughöhe in Laufrichtung und senkrecht dazu gemessen. Als Maßzahl wird dann das arithmetische Mittel aus beiden Meßgrößen benutzt.

In unmittelbarem Zusammenhang mit der Saughöhe steht die von *West* und *Hamilton*<sup>3</sup> gemessene Zeit, die ein Tropfen zum völligen Eindringen in den Papierfilz braucht. Es schien uns deshalb nicht erforderlich, für diese an sich für die Tüpfeltechnik wichtige Größe eine neue Maßzahl zu schaffen. Bei guter Benetzbarkeit werden die Tropfen genügend rasch bei Stauhöhen von 70 mm und darüber aufgenommen.

#### δ) Bestimmung der Tropfenfläche

Es liegt auf der Hand, daß die Dicke des Papiers auch darauf von Einfluß ist, welche Dimensionen der Flüssigkeitszylinder hat, der sich beim Eindringen einer abgemessenen Flüssigkeitsmenge im Papier ausbildet. Diese Größe kann für die Erfassungsgrenze eines Ions in der

\* Diese Bedingungen entsprachen also nicht den Normvorschriften.

Tüpfelanalyse, besonders wenn es sich um farbige Reaktionsprodukte handelt, von Bedeutung sein.

Da uns eine entsprechende Maßzahl nicht bekannt war, haben wir als *Tropfenfläche* die Papieroberfläche bezeichnet, die 1 Tropfen ( $= 50 \mu\text{l}$ ) nach völliger Ausbreitung befeuchtet. Um diese Fläche bequem ausmessen zu können, benutzten wir zur Bestimmung eine  $0,25\text{-n K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung.

Bildet man das Produkt aus Tropfenfläche und Dicke und trägt diesen Wert gegen die Papierdicke auf, so müßte man eigentlich eine Gerade parallel zur Abszisse erhalten. Wie Abb. 1 zeigt, treten aber Abweichungen davon auf. Das ist auch zu erwarten, da zum Flüssigkeitsvolumen noch das Eigenvolumen der mehr oder weniger gequollenen Papierfaser tritt. Außerdem entsteht wahrscheinlich gar kein Flüssigkeitszylinder, sondern ein Kegelstumpf. Trotz dieser Ungenauigkeit hat sich die Einführung dieser Maßzahl nach unserer Erfahrung als vorteilhaft erwiesen.

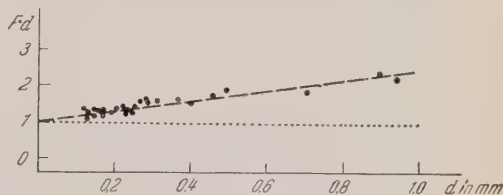


Abb. 1. Abhängigkeit des Produktes aus Tropfenfläche und Schichtdicke von der Schichtdicke

### b) Chemische Untersuchungsverfahren

#### α) Untersuchungen auf Verunreinigungen

Wie z. B. die Untersuchungen von Feigl<sup>5</sup> zeigen, enthalten die Filterpapiere unterschiedliche Mengen an Verunreinigungen, die die Tüpfelreaktionen mehr oder weniger stören können. Erwartungsgemäß sind diese in den (säuregewaschenen) quantitativen Papieren in sehr geringem Umfange vorhanden. Als Kriterium für den Grad der Verunreinigung soll der Gehalt an Fe und Cu herangezogen werden, die als Berliner Blau bzw. als Kupfer-Rubeanat nachgewiesen wurden.

Nach einem Vorschlag von Weisz<sup>6</sup> haben wir den von ihm entwickelten Ringofen<sup>7</sup> zur Anreicherung der Nebenbestandteile verwendet und hierzu verd. Salzsäure als Waschmittel benutzt. Zur Beurteilung der Konzentrationen wurden dann die bei den Proben erhaltenen Ringe mit solchen verglichen, deren Gehalt an den beiden Kationen bekannt war ( $= 7,0, 0,7, 0,07 \mu\text{g Cu}$  bzw. Fe).

#### β) Bestimmung der Austauschkapazität

Daß bei der Tüpfelanalyse das Filterpapier nicht nur die Rolle des inaktiven Trägers spielt, sondern mehr oder weniger mit den an der Umsetzung beteiligten Stoffen in Wechselwirkung tritt, zeigt die Abhängigkeit der Erfassungsgrenze von der Filterpapiersorte. Feigl hat schon<sup>8</sup> darauf hingewiesen, daß infolge eines „selektiven Adsorptionsvermögens“

verschiedene Stoffe mit unterschiedlicher Geschwindigkeit im Filterpapier wandern. Wie der folgende Versuch zeigt, darf man dabei allerdings nicht nur an einen rein physikalischen Vorgang denken.

Trägt man auf zwei Filterpapierstücke gleiche Mengen a) einer  $\text{Fe}^{3+}$ - und b) einer  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung auf, so haben die dabei entstehenden Flecken nach vollständiger Ausbreitung die gleichen Abmessungen. Besprüht man nach dem Trocknen a) mit  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - und b) mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Lösung, so erhält man bei a) eine wesentlich kleinere blaue Fläche als bei b), wie dies Abb. 2 zeigt.

Diese Erscheinung kann man leicht mit der Annahme erklären, daß die Carboxylgruppen der Zellulose kationenaustauschend wirken und deshalb das  $\text{Fe}^{3+}$  festgehalten wird.

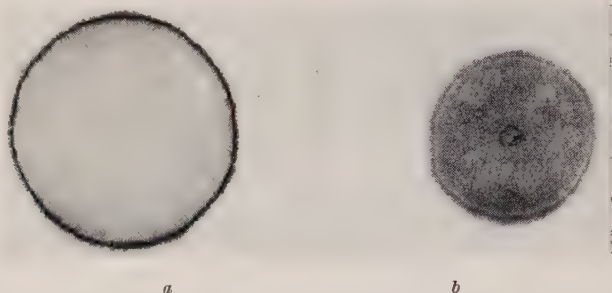


Abb. 2. Ionenaustauschende Wirkung von Filterpapier  
a  $\text{Fe}^{3+}$ -Lösung mit  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  besprüht; b  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Lösung besprüht.  
( $\frac{1}{3}$  der Originalgröße)

Für die Bestimmung der Konzentration der Carboxylgruppen (= *Austauschkapazität*) wurden eine Reihe von Verfahren beschrieben, mit denen sich *Ultee* und *Hartel*<sup>9</sup> kritisch auseinandersetzen. Nach Untersuchungen dieser Autoren scheint es am günstigsten, diese Gruppen mit Hilfe eines chromatographischen Verfahrens zu erfassen. Die von *Schröder*<sup>10</sup> etwas abgeänderte Bestimmungsmethode arbeitet wie folgt:

50  $\mu\text{l}$  0,01-n Bleichloridlösung werden mit einer Mikropipette auf einen 4 cm breiten und zirka 20 cm langen Streifen 3 cm vom unteren Rand entfernt aufgetragen und nach dem Eintrocknen 3 Stunden in wasserdampfgesättigter Atmosphäre aufsteigend mit Wasser als Fließmittel chromatographiert. Nach dem Trocknen werden die Streifen mit einer 0,2%igen wäßrigen Lösung von Natriumrhodizonat besprüht, wieder getrocknet und die violetten Flecken planimetriert. Die Angabe der Austauschkapazität erfolgt in  $\mu\text{Val/g}$ .

Zur Kontrolle des Verfahrens wurde zunächst die Austauschkapazität von elf Streifen der gleichen Papiersorte (gleicher Bogen!) untersucht und dabei ein Mittelwert von  $480 \pm 20 \text{ mm}^2$  gefunden.

Daß man mit der beschriebenen Methode tatsächlich die austauschaktiven Gruppen erfäßt, läßt sich nach *Ultee* und *Hartel* daran erkennen,

daß beim Auftragen verschiedener Pb-Mengen auch die entsprechend dimensionierten Tüpfel erschienen. Wir fanden bei Einsatz von 25, 50 und 100  $\mu\text{l}$  Pb-Lösung Flächeninhalte von 310, 590 und 1100  $\text{mm}^2$ .

#### $\gamma$ ) Bestimmung des Papierrohstoffes

Wie durch die Untersuchungen von *Schröder*<sup>10</sup> bekannt ist, werden die Eigenschaften der Papiere für chromatographische Trennungen stark vom Ausgangsmaterial beeinflusst. Da diese Frage auch für unsere Betrachtung von Bedeutung schien, haben wir das Verhalten der mit 1%iger NaOH behandelten Papiere gegen Chlorzinkjodlösung (vgl. <sup>4</sup>) untersucht. Für den vorliegenden Zweck schien es uns ausreichend festzustellen, ob es sich um Zellstoff- oder um Linterspapiere handelt.

### 3. Ermittlung der Erfassungsgrenzen

Unserer Problemstellung entsprechend haben wir für die Bestimmung der Empfindlichkeit solche Reaktionen ausgewählt, bei denen einmal ein Kation und ein andermal ein Anion als schwerlösliche Verbindung nachgewiesen wird. Für die „Kationen“-Reaktion war noch zu beachten, daß die Affinität der verschiedenen Kationen zur Papierfaser nicht gleich groß ist, sondern daß man nach *Utee* und *Hartel*<sup>9</sup> eine Verdrängungsreihe aufstellen kann, bei der die Affinität von links nach rechts abnimmt:  $\text{UO}_2^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Tl}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{N}(\text{CH}_3)_4^{+*}$ . Wir wählten eine Reaktion des stark papieraffinen  $\text{Pb}^{2+}$  und des weniger affinen  $\text{K}^+$ . Als „Anionen“-Reaktion benutzten wir die Chromatfällung mit Silber.

Um die nachzuweisenden Effekte nicht durch irgendwelche Nebenwirkungen zu überdecken, wurden auf Probestreifen je 50  $\mu\text{l}$  Lösung aufgetropft, die in der

1. Reihe 1,5, 1,25, 1,0, 0,5, 0,25 bzw. 0,1  $\mu\text{g}$   $\text{Pb}^{2+}$ , in der
2. Reihe 400, 200, 100, 40 bzw. 20  $\mu\text{g}$   $\text{K}^+$  und in der
3. Reihe 25, 10, 5, 2,5 bzw. 1,0  $\mu\text{g}$   $\text{CrO}_4^{2-}$  enthielten.

Nach dem Trocknen wurde die Streifen mit den entsprechenden Reagenslösungen besprüht:

1. mit 0,2%iger Natriumrhodizonatlösung;
2. mit 1%iger Lösung von Dipikrylamin in 0,1-n Sodalösung;
3. mit 1%iger Silbernitratlösung.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt\*\*.

\* Wie schon *Schröder*<sup>10</sup> schreibt, muß die Stellung des Wasserstoffions noch näher untersucht werden. Denn die nach dieser Systematik zu erwartende  $\text{pH}$ -Unabhängigkeit der Pb-Reaktion konnte nicht bestätigt werden.

\*\* Da wir die Austauschkapazität nur an einer Probe bestimmen konnten, haftet unseren Werten eine gewisse Unsicherheit an. Wie aber ein Vergleich mit den Ergebnissen von *Schröder*<sup>10</sup> zeigt, sind größere Differenzen nicht zu erwarten.

Tabelle 1

| Sorte                      | Rohstoff<br>Z = Zellst.<br>L = Linters | Flächen-<br>gewicht<br>g/m <sup>2</sup> | Verunreinigung |        | Dicke<br>mm | Saughöhe<br>mm | Tropfen-<br>fläche<br>mm <sup>2</sup> | Austausch-<br>kapazität<br>μVal/g | Erfassungsgrenze μg |     |                                |
|----------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------|--------|-------------|----------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----|--------------------------------|
|                            |                                        |                                         | Fe μg          | Cu μg  |             |                |                                       |                                   | Pb                  | K   | CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|                            |                                        |                                         |                |        |             |                |                                       |                                   |                     |     |                                |
| Niederschlag               |                                        |                                         |                |        |             |                |                                       |                                   |                     |     |                                |
| Elphor .....               | L                                      | 88                                      | 0,07           | 0,07   | 0,20        | 60             | 670                                   | 6,5                               | 0,25                | 100 | 10                             |
| Baumwoll-Pergament .....   | L                                      | 85,5                                    | < 7            | 0,7    | 0,19        | 69             | 710                                   | 6,3                               | 0,5                 | 100 | 10                             |
| 50 Patent .....            | Z + L                                  | 88                                      | < 0,7          | 0,7    | 0,19        | 70             | 510                                   | 21,9                              | 0,25                | 40  | 10                             |
| C-Karton .....             | Z + L                                  | 166,5                                   | < 0,7          | > 0,7  | 0,32        | 62             | 280                                   | 14,2                              | 0,5                 | 100 | 2,5                            |
| Spezialreagenspapier ..... | Z + L                                  | 127                                     | 7              | < 7    | 0,25        | 52             | 490                                   | 7,4                               | 1,0                 | 100 | 10                             |
| Z III hochweiß .....       | Z + L                                  | 126,5                                   | 0,7            | 0,7    | 0,33        | 115,5          | 350                                   | 18,7                              | 0,5                 | 100 | 2,5                            |
| 406-C-glatt .....          | Z + L                                  | 135,5                                   | < 0,7          | < 0,7  | 0,28        | 59,5           | 400                                   | 32,3                              | 0,25                | 100 | 5                              |
| WF I .....                 | L                                      | 75,5                                    | 0,7            | 7      | 0,21        | 60,5           | 600                                   | 9,4                               | 0,1                 | 100 | 5                              |
| WF I .....                 | L                                      | 86,5                                    | < 7            | 0,7    | 0,19        | 59             | 690                                   | 9,0                               | 0,1                 | 40  | 5                              |
| WF II .....                | L                                      | 90,5                                    | < 0,07         | 0,07   | 0,19        | 71,5           | 750                                   | 6,7                               | 0,5                 | 100 | 10                             |
| WF II .....                | L                                      | 86,5                                    | 0,07           | 0,07   | 0,21        | 76             | 680                                   | 1,8                               | 0,25                | 100 | 10                             |
| WF II .....                | L                                      | 162                                     | < 0,07         | 0,07   | 0,31        | 65,5           | 440                                   | 4,9                               | 0,25                | 100 | 2,5                            |
| 1403 b .....               | Z + L                                  | 70,5                                    | 0,7            | < 0,7  | 0,18        | 53,5           | 580                                   | 23,5                              | 0,1                 | 100 | 2,5                            |
| 488 gehärtet .....         | Z + L                                  | 68                                      | < 0,7          | 0,7    | 0,13        | 17,5           | 500                                   | 14,2                              | 0,25                | 100 | 10                             |
| 460 Tr. ....               | Z + L                                  | 94                                      | 0,7            | < 0,7  | 0,19        | 54             | 440                                   | 10,2                              | 0,25                | 100 | 10                             |
| 303 weich .....            | Z + L                                  | 66,5                                    | 0,7            | < 0,7  | 0,17        | 73             | 610                                   | 24,1                              | 0,1                 | 100 | 10                             |
| 100 .....                  | Z + L                                  | 81,5                                    | 0,7            | 0,7    | 0,15        | 49,5           | 590                                   | 18,1                              | 0,1                 | 20  | 10                             |
| 6 F. N. ....               | Z + L                                  | 79,5                                    | > 0,7          | < 0,7  | 0,18        | 67             | 580                                   | 24,0                              | 0,25                | 100 | 5                              |
| 4 b .....                  | Z + L                                  | 74                                      | 0,7            | 0,7    | 0,17        | 67             | 540                                   | 26,0                              | 0,1                 | 100 | 25                             |
| 3 L .....                  | Z + L                                  | 63,5                                    | > 0,7          | < 0,7  | 0,14        | 51,5           | 730                                   | 20,2                              | 0,1                 | 20  | 10                             |
| 3 S. ....                  | Z + L                                  | 59,5                                    | 0,7            | < 0,7  | 0,13        | 55             | 750                                   | 20,5                              | 0,1                 | 100 | 10                             |
| 3 hw .....                 | Z + L                                  | 71,5                                    | < 0,7          | < 0,7  | 0,16        | 54             | 600                                   | 25,4                              | 0,1                 | 100 | 10                             |
| 3 b .....                  | Z + L                                  | 62,5                                    | < 0,7          | 0,7    | 0,12        | 50             | 710                                   | 21,4                              | 0,1                 | 40  | 10                             |
| 3 mittel. ....             | Z + L                                  | 59,5                                    | > 0,07         | < 0,7  | 0,13        | 44             | 630                                   | 22,9                              | 0,1                 | 100 | 10                             |
| 3 weich .....              | Z + L                                  | 62                                      | < 0,7          | > 0,07 | 0,17        | 83             | 750                                   | 27,1                              | 0,25                | 40  | 5                              |

|                                | L | L<br>+ L | 88,5  | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | 0,17 | 46,5 | 790 | 5,4  | 1,0   | 100 | 10  |
|--------------------------------|---|----------|-------|--------|--------|--------|------|------|-----|------|-------|-----|-----|
| 388 hart .....                 | Z |          |       |        |        |        |      |      |     |      |       |     |     |
| 388 mittel .....               | Z | L        | 82,5  | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | 0,18 | 63,5 | 690 | 9,1  | 1,0   | 100 | 10  |
| 388 weich .....                | Z | L        | 76,5  | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | 0,22 | 124  | 760 | 8,8  | 1,0   | 100 | 5   |
| Spezialreagenspapier B ...     | L |          | 134,5 | ≧ 0,7  | ≧ 0,7  | ≧ 0,7  | 0,30 | 68   | 480 | 6,9  | 0,25  | 100 | 10  |
| Tüpfelpapier alt .....         | Z | L        | 149,5 | 0,7    | 0,7    | 0,7    | 0,40 | 67   | 340 | 14,3 | 0,25  | 40  | 2,5 |
| C-Karton .....                 | Z |          | 311   | ≧ 0,7  | ≧ 0,7  | ≧ 0,7  | 0,72 | 85   | 200 | 22,1 | 0,25  | 200 | 2,5 |
| <i>Schleicher &amp; Schüll</i> |   |          |       |        |        |        |      |      |     |      |       |     |     |
| 287 .....                      | Z | L        | 143   | < 7    | < 7    | 0,7    | 0,33 | 51,5 | 430 | 25,3 | 0,25  | 400 | 2,5 |
| 595 .....                      | Z | L        | 68,5  | < 0,7  | < 0,7  | < 0,7  | 0,15 | 52,5 | 690 | 24,6 | 0,25  | 100 | 5   |
| 598 G .....                    | Z | L        | 140   | < 0,07 | < 0,07 | < 0,07 | 0,30 | 84   | 440 | 13,1 | 0,25  | 40  | 10  |
| 601 .....                      | Z |          | 255,5 | 7      | 7      | 7      | 0,86 | 152  | 260 | 11,8 | 0,5   | 200 | 2,5 |
| 2040 a .....                   | L |          | 91,5  | 0,07   | 0,07   | 0,07   | 0,19 | 79,5 | 690 | 5,5  | 0,5   | 100 | 10  |
| 2040 bM .....                  | L |          | 124,5 | < 0,7  | < 0,7  | < 0,7  | 0,23 | 68   | 550 | 4,5  | 0,25  | 100 | 2,5 |
| 2040 b gl. ....                | L |          | 116   | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | 0,19 | 66,5 | 610 | 5,0  | 0,25  | 100 | 10  |
| 2043 a .....                   | L |          | 91,5  | 0,7    | 0,7    | 0,7    | 0,16 | 50   | 680 | 6,0  | 0,25  | 100 | 5   |
| 2043 bM .....                  | L |          | 115,5 | 0,7    | 0,7    | 0,7    | 0,22 | 60,5 | 600 | 5,0  | 0,25  | 40  | 2,5 |
| 2043 b gl. ....                | L |          | 125,5 | < 0,7  | < 0,7  | < 0,7  | 0,20 | 65   | 600 | 5,2  | 0,25  | 100 | 2,5 |
| 2043 b Mgl. ....               | L |          | 122,5 | < 0,7  | < 0,7  | < 0,7  | 0,19 | 60   | 560 | 4,4  | 0,25  | 40  | 2,5 |
| 2045 aM .....                  | L |          | 94    | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | 0,15 | 38   | 580 | 3,4  | 1,0   | 100 | 2,5 |
| 2045 a gl. ....                | L |          | 91    | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | 0,11 | 28   | 610 | 4,9  | 0,5   | 100 | 5   |
| 2045 bM .....                  | L |          | 119,5 | < 0,7  | < 0,7  | < 0,7  | 0,18 | 45,5 | 550 | 4,0  | 0,5   | 100 | 2,5 |
| 2045 b gl. ....                | L |          | 118,5 | 0,7    | 0,7    | 0,7    | 0,15 | 30,5 | 520 | 4,7  | 0,1   | 100 | 2,5 |
| <i>Whatman</i>                 |   |          |       |        |        |        |      |      |     |      |       |     |     |
| 1 .....                        | L |          | 82    | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | 0,17 | 66,5 | 700 | 6,1  | 0,5   | 100 | 2,5 |
| 2 .....                        | L |          | 102,5 | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | ≧ 0,07 | 0,18 | 63   | 630 | 5,0  | 0,5   | 40  | 2,5 |
| 3 .....                        | L |          | 176,5 | 0,07   | 0,07   | 0,07   | 0,39 | 76   | 390 | 4,1  | 0,5   | 100 | 2,5 |
| 3 MM .....                     | L |          | 171,5 | 0,7    | 0,7    | 0,7    | 0,30 | 72   | 450 | 4,4  | 0,5   | 40  | 1,0 |
| 4 .....                        | L |          | 90    | 0,07   | 0,07   | 0,07   | 0,21 | 99,5 | 700 | 6,7  | 0,5   | 40  | 2,5 |
| 5 .....                        | L |          | 97,5  | < 7    | < 7    | < 7    | 0,20 | 46   | 590 | 6,5  | > 1,0 | 40  | 2,5 |
| 15 .....                       | L |          | 140,5 | 0,07   | 0,07   | 0,07   | 0,30 | 103  | 480 | 5,0  | 0,25  | 40  | 1,0 |
| 17 .....                       | L |          | 419   | < 0,07 | < 0,07 | < 0,07 | 0,93 | 122  | 210 | 4,1  | 0,5   | 200 | 1,0 |

(Fortsetzung der Tabelle 1)

| Sorte          | Rohstoff<br>Z = Zellst.<br>L = Linters | Flächen-<br>gewicht<br>g/m <sup>2</sup> | Verunreinigung |       | Dicke<br>mm | Saughöhe<br>mm | Tropfen-<br>fläche<br>mm <sup>2</sup> | Austausch-<br>kapazität<br>μVal/g | Erfassungsgrenze μg |     |                                |
|----------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------|-------|-------------|----------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----|--------------------------------|
|                |                                        |                                         | Fe μg          | Cu μg |             |                |                                       |                                   | Pb                  | K   | CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| 20             | L                                      | 92,5                                    | > 0,07         |       | 0,16        | 47             | 670                                   | 5,7                               | 0,5                 | 100 | 2,5                            |
| 30             | L                                      | 92,5                                    | 0,07           |       | 0,20        | 56             | 610                                   | 2,2                               | 0,5                 | 40  | 2,5                            |
| 31             | L                                      | 97                                      | 0,07           |       | 0,24        | 98             | 620                                   | 2,0                               | 0,25                | 100 | 2,5                            |
| 31 extra thick | L                                      | 185                                     | < 0,07         |       | 0,52        | 120            | 380                                   | 2,5                               | 0,5                 | 100 | 1,0                            |
| 41             | L                                      | 95,5                                    | < 0,07         |       | 0,22        | 93,5           | 670                                   | 2,4                               | 0,25                | 100 | 2,5                            |
| 42             | L                                      | 98                                      | 0,07           |       | 0,21        | 43             | 580                                   | 2,9                               | 1,0                 | 100 | 2,5                            |
| 43             | L                                      | 95                                      | > 0,07         |       | 0,22        | 76             | 610                                   | 2,3                               | 0,5                 | 100 | 2,5                            |
| 44             | L                                      | 76,5                                    | 0,07           |       | 0,19        | 47             | 690                                   | 2,9                               | > 1,0               | 40  | 2,5                            |
| 50             | L                                      | 100                                     | > 0,07         |       | 0,12        | 32,5           | 650                                   | 3,9                               | 1,0                 | 100 | 2,5                            |
| 52             | L                                      | 99                                      | 0,07           |       | 0,16        | 54,5           | 640                                   | 2,3                               | 0,5                 | 100 | 5                              |
| 54             | L                                      | 97                                      | > 0,07         |       | 0,18        | 94             | 670                                   | 2,4                               | 0,25                | 200 | 2,5                            |
| 120            | L                                      | 279,5                                   | 0,7            |       | 0,49        | 57             | 270                                   | 3,0                               | 0,25                | 20  | 2,5                            |

#### 4. Diskussion der Meßergebnisse

Unter der Voraussetzung, daß es sich um genügend reine Papiere handelt, kann man erwarten, daß sich von den ermittelten Größen die Austauschkapazität und die Tropfenfläche auf die Erfassungsgrenze auswirken.

##### a) Einfluß der Tropfenfläche

Im folgenden soll die Abhängigkeit der *pD*-Werte von der Tropfenfläche bei den untersuchten drei Reaktionen besprochen werden.

Bei der Auswertung der Meßergebnisse muß berücksichtigt werden, daß es sich bei den Papieren um Proben aus der laufenden Produktion handelt, die zum Teil Verunreinigungen in ziemlicher Menge enthalten. Es war deshalb von vornherein mit einer Streuung der Werte zu rechnen. Um den Überblick nicht zu verlieren, haben wir zunächst die Papiersorten mit ähnlicher Tropfenfläche zu Gruppen zusammengefaßt, wie das Tabelle 2 zeigt.

Für die graphische Darstellung haben wir innerhalb der einzelnen Gruppen dann die Papiere mit gleicher Empfindlichkeit zusammengestellt und deren prozentualen Anteil (Gesamtzahl der Proben pro Gruppe = 100%) in den Abb. 3, 4 und 5 aufgetragen.

Ein Vergleich dieser Diagramme zeigt, daß sich bei den

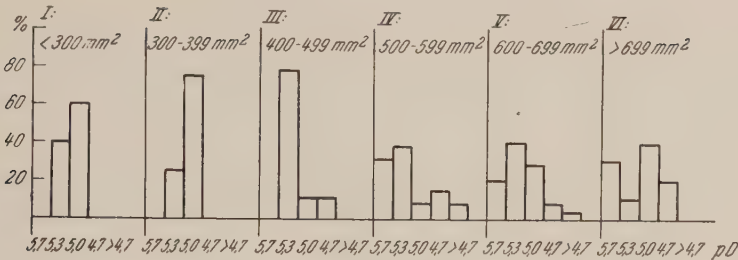


Abb. 3. Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Tropfenfläche beim Bleinachweis

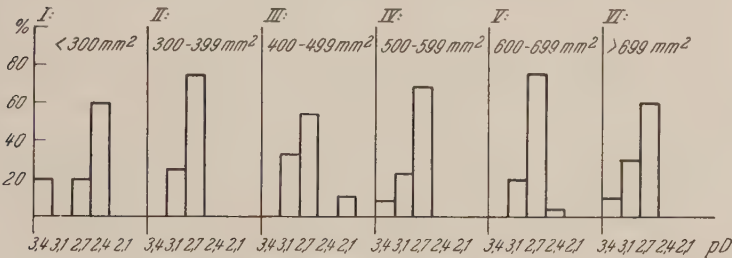


Abb. 4. Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Tropfenfläche beim Kaliumnachweis

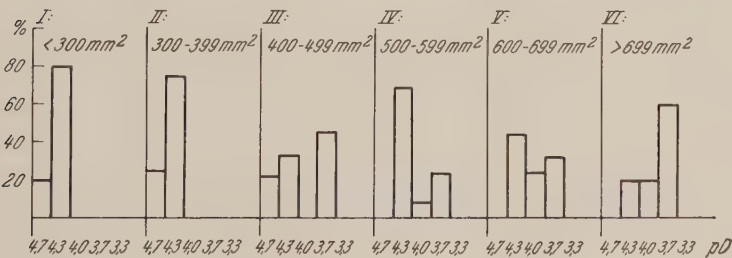


Abb. 5. Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Tropfenfläche beim Chromatnachweis

Reaktionen auf Pb und K (Abb. 3 und 4) allem Anschein nach kein Einfluß der Tropfenfläche abzeichnet, während bei der Reaktion auf Chromat (Abb. 5) bei kleiner Tropfenfläche eine höhere Empfindlichkeit gefunden wurde. In Abb. 5 enthält die Gruppe I (Tropfenfläche < 300 mm²) Papiere mit *pD*-Werten von 4,7 bzw. 4,3. Hingegen weisen in Gruppe VI (Tropfenfläche > 700 mm²) die meisten Papiersorten *pD*-Werte von 3,7 auf.

Tabelle 2

| Gruppe                    | I     | II      | III     | IV      | V       | VI    |
|---------------------------|-------|---------|---------|---------|---------|-------|
| Tropfenfläche in mm²..... | < 300 | 300—399 | 400—499 | 500—599 | 600—699 | > 699 |

Die Anschaulichkeit wird vergrößert, wenn man von jeder Gruppe die mittlere Empfindlichkeit berechnet und gegen die mittlere Tropfenfläche aufträgt (Abb. 6). Man sieht daraus trotz kleiner Unstetigkeiten im Kurvenverlauf, daß für die Empfindlichkeit der Reaktion auf Chromat die Tropfenfläche von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Bei der Reaktion auf Blei und auf Kalium spielen nach unserer Hypothese auch noch Austauschvorgänge eine Rolle, durch die es im Tropfenzentrum zu einer Anreicherung der Kationen kommen kann. Dadurch wird der über die Tropfenfläche erfaßte Effekt verwischt.

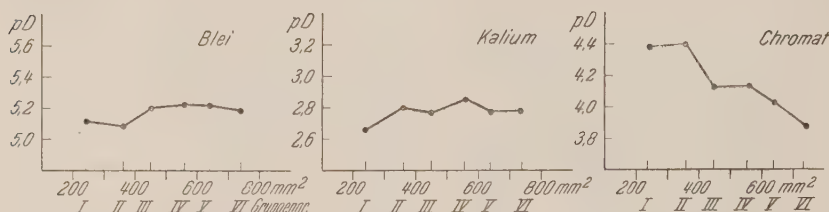


Abb. 6. Abhängigkeit der „mittleren Empfindlichkeit“ von der Tropfenfläche

### b) Einfluß der Austauschkapazität

Zur Diskussion des Einflusses der Austauschkapazität soll in gleicher Weise wie bei der Tropfenfläche verfahren werden. Auch hier haben wir Papiere mit ähnlicher Austauschkapazität zu Gruppen zusammengefaßt, wie dies aus Tabelle 3 entnommen werden kann.

Tabelle 3

| Gruppe                                                | I     | II      | III       | IV        | V         | VI   |
|-------------------------------------------------------|-------|---------|-----------|-----------|-----------|------|
| Austausch-<br>kapazität in<br>$\mu\text{Val/g} \dots$ | < 5,0 | 5,0—9,9 | 10,0—14,9 | 15,0—19,9 | 20,0—24,9 | > 25 |

Die Ergebnisse sind in den Abb. 7, 8 und 9 in gleicher Weise dargestellt, wie dies in Abschnitt 4 a schon beschrieben wurde.

In Abb. 7 sieht man, wie sich der Einfluß der Austauschkapazität besonders bei Blei auswirkt. Nach den Befunden von *Ultee* und *Hartel*<sup>9</sup> war das ebenso zu erwarten wie die Tatsache, daß wir beim Chromatnachweis keinen Zusammenhang auffinden konnten. Die Affinität des  $\text{K}^+$  zu Papierfaser ist schon so schwach, daß die Erfassungsgrenze nicht mehr wesentlich durch den Austauschvorgang beeinflusst wird.

In Analogie zum vorhergehenden Abschnitt sind in Abb. 10 die mittleren  $pD$ -Werte in Abhängigkeit von der Austauschkapazität (Mittelwert für jede Gruppe) aufgetragen.

Bei dieser Darstellungsweise ist der Einfluß der Austauschkapazität auf die Bleireaktion gut zu erkennen, während beim Kaliumnachweis erwartungsgemäß auch hier keine Zusammenhänge gefunden werden konnten.

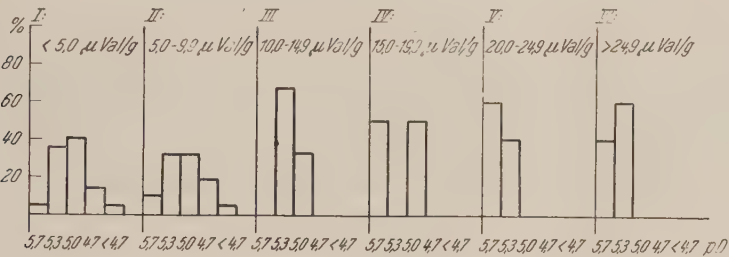


Abb. 7. Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Austauschkapazität beim Bleinachweis

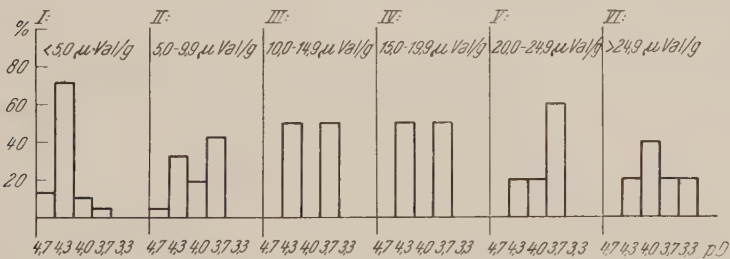


Abb. 8. Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Austauschkapazität beim Kaliumnachweis

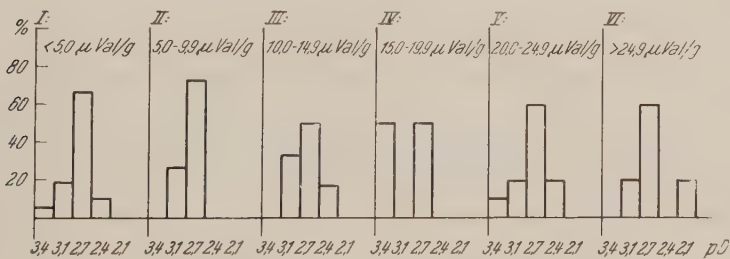


Abb. 9. Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Austauschkapazität beim Chromatnachsweis

Zur Erklärung der Regelmäßigkeit, die bei der Chromatreaktion auftritt, muß wohl der Weißgehalt der untersuchten Papiere mit herangezogen werden. Denn es fällt bei einer genaueren Betrachtung auf, daß Papiere, die nicht hochweiß aussehen, meistens auch eine etwas geringere Empfindlichkeit haben. Inwieweit das Remissionsvermögen von Rohstoff und Herstellungsweise abhängt, kann hier nicht entschieden werden.

Berücksichtigt man noch den Einfluß des Rohmaterials, dann findet man, daß praktisch alle Papiere mit einer Austauschkapazität unter  $10 \mu\text{Val/g}$  aus Baumwoll-Linters gefertigt sind, während solche mit höherer Austauschkapazität meistens Gemische aus Linters und Zellstoff sind. Auf diese Unterschiede hat schon Schröder<sup>10</sup> hingewiesen.

Wie man aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen erkennen kann, scheint es günstig, in Zukunft bei der Herstellung von Tüpfelpapier neben guter Saugfähigkeit und hoher Reinheit der verwendeten Rohstoffe auch noch eine möglichst hohe Austauschkapazität bei großer Schichtdicke (= kleine Tropfenfläche) anzustreben. Ein solches Papier würde dann wahrscheinlich nicht nur niedrigere Erfassungsgrenzen aufweisen, sondern auch bei den in der Tüpfelanalyse gern durchgeführten Trennungen günstigere Resultate liefern.

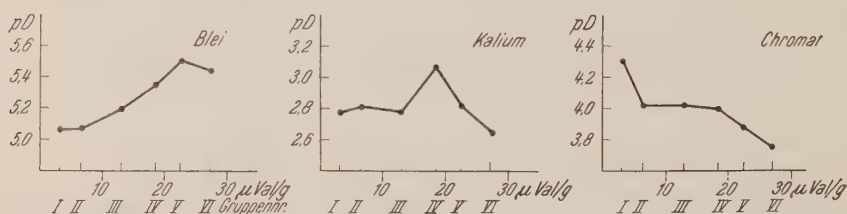


Abb. 10. Abhängigkeit der „mittleren Empfindlichkeit“ von der Austauschkapazität

Bei der Bestimmung der Empfindlichkeit ( $pD$ -Wert bzw. Erfassungsgrenze) neuer qualitativer Reaktionen ist es wünschenswert, in der Veröffentlichung auch die Papiersorte mit anzugeben. Vielleicht kann man sogar die Eigenschaften der dazu benutzten Papiere in gewissem Umfange standardisieren.

Wir danken den Firmen VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag/Erzgeb., Schleicher & Schüll und H. Reeve Angel and Co., die uns freundlicherweise die für die Untersuchungen erforderlichen Papiersorten überlassen haben.

Ferner gilt unser Dank noch Herrn Ing. E. Unger, Direktor des Institutes für Papiertechnik der Technischen Hochschule Dresden, der uns nicht nur die Einrichtung seines Institutes für die papiertechnischen Untersuchungen zur Verfügung stellte, sondern uns auch freundlicherweise beraten hat.

### Zusammenfassung

Es werden papiertechnische und chemische Untersuchungen an 69 Filterpapiersorten beschrieben, die im Hinblick auf deren Verwendbarkeit bei der Tüpfelanalyse durchgeführt wurden. Die Versuche ergaben, daß die Empfindlichkeit einer Reaktion sowohl von der Austausch-

kapazität wie auch von der Tropfenfläche beeinflusst werden kann. Während der Kationennachweis in der Hauptsache von der Austauschkapazität bestimmt wird, wirkt sich bei den Anionennachweisen die Größe der Tropfenfläche maßgeblich aus.

### Summary

Paper technical and chemical studies were made of 69 varieties of filter paper with respect to their use in spot test analysis. The trials showed that the sensitivity of a reaction can be affected by the exchange capacity as well as the drop surface. Whereas the detection of the cations is determined primarily by the exchange capacity, the size of the drop surface is the primary determining factor in anion detections.

### Résumé

Description de recherches relatives à la technique de papeterie et chimiques effectuées sur 69 sortes de papiers filtres, en vue d'étudier la possibilité de leur emploi pour l'analyse à la touche. Ces recherches ont montré que la sensibilité d'une réaction est influencée tant par le pouvoir échangeur que par la surface de goutte. Tandis que l'identification des cations est principalement conditionnée par le pouvoir échangeur, la grandeur de la surface de goutte l'emporte pour l'identification des anions.

### Literatur

- <sup>1</sup> *A. W. Pawlinowa und T. N. Bach*, Ukrain. chem. J. **5**, 233 (1930).
- <sup>2</sup> *R. M. Rush und L. B. Rogers*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 821.
- <sup>3</sup> *P. W. West und W. C. Hamilton*, Mikrochem. **38**, 100 (1951).
- <sup>4</sup> *E. Merck*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden für die Zellstoff- und Papierfabrikation. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie. 1957.
- <sup>5</sup> *F. Feigl*, Z. analyt. Chem. **152**, 52 (1956).
- <sup>6</sup> *H. Weisz*, Analyst **82**, 132 (1957).
- <sup>7</sup> *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 667.
- <sup>8</sup> *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft. 1935.
- <sup>9</sup> *A. J. Ultee und J. Hartel*, Analyt. Chemistry **27**, 557 (1955).
- <sup>10</sup> *K. H. Schröder*, Chem.-Ztg. **81**, 558 (1957).

Coates Chemical Laboratories, Louisiana State University, Baton Rouge, La.

## Fluorimetric Microdetection of Tetraphenylboron

By

Anil K. Mukherji and Bharat R. Sant

(Received October 8, 1958)

In the last decade considerable work has been done on the use of tetraphenylboron as a reagent for the determination and microdetection of potassium, rubidium, cesium, thallium(I), silver and ammonium ions and several organic basic compounds. *Crane*<sup>1</sup> recently reported the formation of a sparingly soluble yellowish-white compound by the interaction of 8-quinolinol and sodium tetraphenylboron having the composition  $(C_6H_5)_4B(C_9H_7ON)_2$ . Preliminary experiments in these laboratories revealed that the oxine-tetraphenylboron compound exhibits a characteristic fluorescence and that this reaction can be suitably adopted for the micro identification of negative tetraphenylboron ion.

### Experimental Part

An aqueous solution of known concentration was prepared from  $Na(C_6H_5)_4B$ , reagent grade of J. T. Baker Chemical Co. Solutions of lower concentrations were obtained by appropriate dilution. The reagent solution contained 2 per cent 8-quinolinol in glacial acetic acid.

Single drops of oxine reagent, glacial acetic acid, and test solution were placed on filter paper (Munktell, No. OB) which was then carefully dried. The test spot showed a characteristic green fluorescence under ultraviolet light. Instead of adding acetic acid separately on the paper, it is possible to use a solution of sodium tetraphenylboron treated with acetic acid.

Limit of Identification,  $1 \mu g Na(C_6H_5)_4B$ .

Dilution Limit 1 : 50000.

The ions Be, Mg, Ca, Zr(IV), Al, Zn, and Cd, which also produce fluorescence with oxine, may be masked successfully by the addition of sodium fluoride without affecting the sensitivity of the test for tetra-

phenylboron. With the exception of beryllium, the interfering ions may be rendered harmless also by adding ethylenediaminetetracetic acid.

*Neu*<sup>2</sup> in a recent review article has shown that diphenylboric acid, phenylboric acid, and tetraphenyldiboroxide may be used as reagents for the detection and determination of hydroxy derivatives of phenylbenzo-8-pyrones (including flavones and flavanols and their glycosides) and 8-hydroxy-quinoline via the formation of fluorescent chelates. It may be mentioned that diphenylboric and phenylboric acids are likely decomposition products of tetraphenylboron ion.

### Acknowledgement

The authors are indebted to Boyd Professor *Philip W. West* for research facilities and interest in the work and to Dr. *A. J. P. Barnard, Jr.*, for valuable criticisms and discussion.

### Summary

One microgram tetraphenylboron may be detected by the fluorescence on treatment with 8-quinolinol.

### Zusammenfassung

Ein Mikrogramm Tetraphenylbor kann durch die nach Zusatz von 8-Hydroxychinolin auftretende Fluoreszenz erkannt werden.

### Résumé

Il est possible de déceler 1 microgramme de tétraphénylbore par fluorescence après traitement par le quinolinol-8.

### Literature

- <sup>1</sup> *F. E. Crane, Jr.*, *Analyt. Chim. Acta* **28**, 1794 (1956).
- <sup>2</sup> *R. Neu*, *Chemist-Analyst* **47**, 106 (1958).

Gabinete Químico de la Policía Federal, Dirección de Investigaciones, Moreno 1550, Buenos Aires, y Facultad de Agronomía y Veterinaria, Cátedra de Química Orgánica y Biológica, Avenida San Martín 4453, Buenos Aires, Argentina

## Estudios sobre Ácidos Hidroxámicos

IX. Microreconocimiento y Valoración de Ácido Fórmico y Formiatos Inorgánicos. Su Aplicación a Productos Alimenticios

Por

Omar A. Guagnini y Eugenio E. Vonesch

Con 2 Figuras

(Recibido el 20 de octubre de 1958)

Las reacciones analíticas del ácido fórmico son variadas; algunas técnicas de reconocimiento aprovechan su aberrante propiedad reductora, ausente en los demás ácidos carboxílicos, frente al permanganato de potasio y a las sales argénticas o mercúricas, determinándolo preferentemente en líquidos enriquecidos por destilación<sup>15,20</sup>. En general, no son específicas y exigen cantidades relativamente grandes de muestras. De todas ellas, las que se basan en la reducción de las sales mercúricas son las más sensibles, logrando determinarse miligramos de ácido fórmico con las técnicas originales gravimétricas y titrimétricas<sup>4, 7, 10, 12, 14, 16-18</sup>. La aplicación colorimétrica, basada en la reducción de los ácidos fosfotúngstico y fosfomolibdico, permiten aumentar la sensibilidad hasta los  $5 \mu\text{g/ml}^4$ . Igualmente el método oficial del A. O. A. C., se funda en la reducción del cloruro mercúrico y la determinación gravimétrica del cloruro mercurioso producido<sup>2</sup>. En otra variante, *Bastrup*<sup>3</sup>, esterifica el ácido fórmico, destila el éster que recoge en solución alcalina, saponifica y valora finalmente el ácido fórmico aplicando su propiedad reductora.

La transformación en formaldehído y el reconocimiento colorimétrico de éste, ha permitido disponer de otras técnicas más sensibles y también relativamente específicas, mediante el uso del ácido cromotrópico, la reacción de *Scryver* o el reactivo de *Schiff*<sup>1</sup>. Con éstos métodos, *Droller*<sup>8</sup>, llega a valorar entre 0,5 y 30 partes por millón de ácido fórmico, debiendo

tener en cuenta el error que puede producir el formaldehído preexistente o el generado por otros compuestos capaces de originarlo.

La conversión de los ácidos carboxílicos en ésteres y su posterior identificación como derivados hidroxámicos, fue propuesta como prueba específica para aquellos, por *Cheronis* y *Entrikin*<sup>6</sup>, basándose en otros autores<sup>5, 9, 15, 20</sup>. La imposibilidad de convertir los ácidos carboxílicos directamente en derivados hidroxámicos, exige su previa transformación en cloruros de acilo mediante el cloruro de tionilo<sup>9</sup>, y recién entonces con la hidroxilamina producir los compuestos hidroxámicos. En esta técnica debe tenerse en cuenta como causa de error, la acción del reactivo halogenante sobre los  $\alpha$ -hidroxiácidos capaces de engendrar ácido fórmico, un aldehído o una cetona. Si bien las condiciones indicadas por *Cheronis* y *Entrikin*<sup>6</sup>, no buscan la especificidad para un determinado ácido carboxílico, la reacción es valiosa por su elevada sensibilidad, que es inferior a  $10\mu\text{g}$ . La obtención relativamente sencilla del ácido formohidroxámico a partir de los ésteres fórmicos, fué estudiada por nosotros en una comunicación anterior<sup>13</sup>, estableciendo las condiciones necesarias de especificidad. En el presente trabajo, se describe una microtécnica fotolorimétrica para el reconocimiento y la valoración del ácido fórmico. Ella se aplicó particularmente para su evaluación en productos alimenticios. Se caracteriza por su sencillez, rápida ejecución y por la pequeña cantidad de muestra necesaria.

Este procedimiento exige la esterificación del ácido a formiato de etilo, su destilación, recepción en solución de hidroxilamina amoniacal, para su conversión en formohidroxámico y finalmente su reconocimiento y valoración fotolorimétrica como quelato férrico<sup>21</sup>. La técnica indicada permite apreciar un mínimo de  $2\mu\text{g}$  de ácido fórmico en un volumen final de 4 ml; siendo la coloración del formohidroxamato férrico visible hasta una dilución límite de 0,5 partes por millón. La valoración fotolorimétrica se ha adaptado a la escala macro, con un volumen final de 10 ml, lo cual permite determinar entre 50 y  $500\mu\text{g}$  de ácido fórmico, en condiciones de especificidad, en presencia de otros ácidos carboxílicos o de formaldehído o  $\alpha$ -cetoácidos. Los ensayos de recuperación alcanzan el 95% de las cantidades agregadas.

La resolución de casos de mezclas de ácido fórmico con ésteres y formiatos inorgánicos, se logra de una manera sencilla, aprovechando la volatilidad del ácido fórmico y de sus ésteres, y en la reacción de hidroxilaminólisis selectiva de éstos últimos<sup>13</sup>. La aplicación del método a productos alimenticios, no exige preparación previa de la muestra y ha demostrado su flexibilidad para adaptarlo a diversos tipos de productos, prestándose para análisis de rutina. La aplicación toxicológica a visceras, lo mismo que a otros medios complejos, será motivo de una futura comunicación.

## Parte experimental

### Aparatos

Aparato de microdestilación según figura N° 1.

Espectrofotómetro Universal Coleman, modelo 14, filtro PC N° 4, ajustado a 520 nm.

### Reactivos

A. Solución tipo de ácido fórmico; contiene aproximadamente 1 g de ácido fórmico p. a. en 100 ml, titulado por alcalimetría.

B. Solución diluída de ácido fórmico. Se la obtiene tomando 1 ml de A y diluyéndolo a 100 ml, con agua destilada. 1 ml contiene unos 100  $\mu$ g de ácido fórmico.

C. Ácido sulfúrico, aproximadamente 6 N.

D. Etanol de 95%, redestilado y exento de ésteres, según Farmacopea de los EE. UU., 15° Ed.

E. Solución reactivo de hidroxilamina. Se la prepara disolviendo aproximadamente 7 g (0,1 mol) de clorhidrato de hidroxilamina en 85 ml

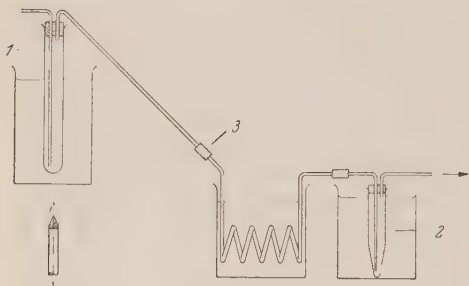


Fig. 1

de etanol de 70%; se le agregan 3 a 4 gotas de solución de fenoltaleína al 0,5% y se añade hidróxido de sodio al 40% hasta alcalinidad. Se decolora la fenoltaleína con gotas de ácido clorhídrico diluido y se completa con agua destilada hasta 100 ml. El reactivo se mantiene estable por uno a dos meses.

F. Amoníaco concentrado, p. a.

G. Solución concentrada de perclorato de hierro. Se la prepara por disolución a suave calor de 0,8 g de hierro porfirizado p. a., en 10 ml de ácido perclórico al 70%, agregando a continuación 10 ml de agua y finalmente etanol de 95% hasta completar 100 ml. El reactivo se altera con el tiempo.

H. Solución reactivo de perclorato férrico, preparada con 5 ml de G y 10 ml de ácido perclórico al 70% y completada a 100 ml con etanol de 95%.

I. Ácido perclórico al 70% purísimo.

### Técnica

#### A. Reconocimiento cualitativo

Disponer en el tubo N° 1 un volúmen de muestra no mayor de 1 ml; agregar 0,4 ml de solución C y aproximadamente 3 a 4 ml de etanol D. Poner en el tubo colector 2, 0,3 ml de E y una gota de F. Conectar el

aparato con el sistema de aspiración, colocando el tubo 1 en el baño maría y las otras dos partes en los baños de agua con hielo. Producir una suave aspiración e iniciar el calentamiento del baño maría hasta alcanzar 70° C en unos 10 minutos. En este lapso destilan 1,5 a 2 ml del líquido contenido en 1. Desconectar la unión 3 y agregar por ella mediante pipeta, 0,5 ml de etanol D para lavar el tubo serpentín, aprovechando la aspiración a fin de reunirlo con el destilado del tubo 2. Separar el tubo 2 del sistema y agregarle 2 a 3 ml del reactivo H. Una coloración rojo violada indicará la presencia del ácido fórmico. Mediante este procedimiento, es posible reconocer 2  $\mu$ g de ácido fórmico en un volumen final de 4 a 5 ml. Operando en estos límites de identificación, es necesario compararlo con un ensayo en blanco.

### B. Valoración del ácido fórmico

Proceder con el mismo dispositivo y técnica empleados en el ensayo cualitativo, hasta practicar el lavado del tubo serpentín con etanol. A partir de este momento, se añaden al tubo 2, 4 ml de reactivo H, y se completa con etanol hasta un volumen final de 10 ml. Se mezcla y se realiza una lectura fotolorimétrica dentro de un término de 5 minutos.

### Calculo

Las lecturas fotolorimétricas se transforman en la cantidad correspondiente de radical formilo mediante la utilización del gráfico N° 2. La cantidad de ácido fórmico se calcula tomando el valor del radical formilo obtenido, y multiplicándolo por el factor de transformación 1,023. El error del procedimiento es del orden del 5% por defecto. Los resultados obtenidos trabajando con soluciones puras se detallan en cuadro N° I.

Cuadro N° I. Determinación del ácido fórmico

| Cantidad de ácido fórmico<br>tomada en $\mu$ g | Cantidad de ácido fórmico<br>valorada en $\mu$ g | Diferencia en $\mu$ g |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|
| 55                                             | 54                                               | — 1                   |
| 55                                             | 52                                               | — 3                   |
| 110                                            | 115                                              | + 5                   |
| 110                                            | 95                                               | — 15                  |
| 110                                            | 103                                              | — 7                   |
| 132                                            | 132                                              | 0                     |
| 132                                            | 127                                              | — 5                   |
| 132                                            | 128                                              | — 4                   |
| 221                                            | 215                                              | — 6                   |
| 221                                            | 213                                              | — 8                   |
| 221                                            | 217                                              | — 4                   |
| 221                                            | 209                                              | — 12                  |
| 353                                            | 354                                              | + 1                   |
| 442                                            | 424                                              | — 18                  |

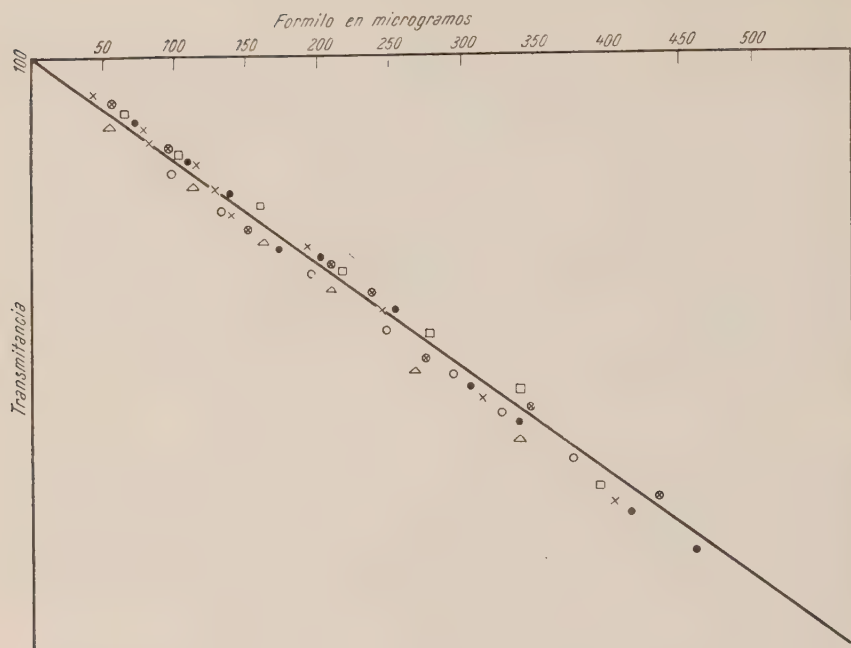


Fig. 2

Cuadro N° II. Determinación del ácido fórmico en productos alimenticios

| Producto                      | Cantidad de producto tomada | Cantidad de ácido fórmico contenida en $\mu\text{g}$ | Cantidad de ácido fórmico por 100 g ó ml de muestra en mg |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Ajies encurtidos (líquido) .. | 0,2 ml                      | 30                                                   | 15                                                        |
| Carne de bovino (fresca) ..   | 870 mg                      | —                                                    | —                                                         |
| Dulce de leche .....          | 926 mg                      | 221                                                  | 45                                                        |
| Dulce de membrillo.....       | 1333 mg                     | 50                                                   | 3,7                                                       |
| Condimento (ketchup)....      | 266 mg                      | 66                                                   | 24,4                                                      |
| Chucrut (líquido) .....       | 1 ml                        | —                                                    | —                                                         |
| Embutido (ahumado) ....       | 638 mg                      | 92                                                   | 14,4                                                      |
| Extracto de carne .....       | 490 mg                      | 221                                                  | 45                                                        |
| Extracto de tomate .....      | 749 mg                      | 96                                                   | 12,9                                                      |
| Miel .....                    | 1016 mg                     | 102                                                  | 10                                                        |
| Pescado ahumado (lisa) ..     | 784 mg                      | 69                                                   | 8,8                                                       |
| Pickles (líquido) .....       | 0,3 ml                      | 62                                                   | 20,7                                                      |
| Vino (tipo oporto) .....      | 0,9 ml                      | 100                                                  | 11,1                                                      |
| Zumo de limón .....           | 1 ml                        | —                                                    | —                                                         |
| Zumo de mandarina .....       | 0,5 ml                      | 47                                                   | 9,4                                                       |

Cuadro N° III. Ensayos de recuperación

| Producto                             | Cantidad tomada | Cantidad de ácido fórmico contenida en $\mu\text{g}$ | Cantidad de ácido fórmico agregada en $\mu\text{g}$ | Cantidad total de ácido fórmico obtenida en $\mu\text{g}$ | Diferencia en $\mu\text{g}$ |
|--------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Ajies encurtidos (líquido) . . . . . | 0,2 ml          | 30                                                   | 110                                                 | 127                                                       | — 13                        |
| Chucrut (líquido)                    | 1,0 ml          | —                                                    | 221                                                 | 215                                                       | — 6                         |
| Miel . . . . .                       | 1131 mg         | 113                                                  | 110                                                 | 210                                                       | — 13                        |

En el cuadro N° II se resumen algunos resultados obtenidos aplicando el método a diversos productos alimenticios, sin que se haya requerido una concentración previa, ni la desproteínización de la muestra. Las cantidades tomadas variaron entre 200 y 1000 mg.

### Consideraciones

El reconocimiento o la valoración del ácido fórmico con la técnica indicada, se funda en su esterificación con etanol, la destilación del éster producido, su inmediata hidroxilaminólisis y la producción del quelato férrico del ácido formohidroxámico originado, reconocible por su color rojo violado y apto para ser medido por fotocolorimetría.

El equilibrio de la reacción de esterificación se ha desplazado en forma prácticamente total, utilizando un gran exceso de etanol. Se ha elegido éste alcohol en lugar del metanol, para evitar la interferencia del ácido acético cuyo éster metílico puede reaccionar similarmente a los ésteres fórmicos, cuando su concentración supera en 10000 la concentración del formiato de metilo. En cambio con el acetato de etilo, no se tiene la reacción de hidroxilaminólisis.

La destilación del éster por arrastre con corriente de aire, asegura la separación total del formiato de etilo, alcanzando los 70° C en el baño maría. Con temperaturas inferiores también el arrastre es completo, pero la destilación se hace inadecuada. A 70° C hay destilación de acetato de etilo, pero afortunadamente no interfiere con la reacción. Otras sustancias volátiles a esta temperatura como los aldehídos, metanal y etanal, que producen oximas con la hidroxilamina, han demostrado no afectar la reacción con el reactivo D. Ciertos  $\alpha$ -cetoácidos, aldehídos y cetonas polihidroxiladas reductoras, capaces de originar ácido fórmico por calentamiento en medio ácido, no lo producen en las condiciones elegidas en la técnica propuesta<sup>19</sup>.

Los ácidos pirúvico,  $\alpha$ -cetoglutarico, éster mono-étílico del ácido oxalacético, glucosa, fructosa, xilosa y arabinosa, ensayados en cantidades de 100 a 200 mg, no generan compuestos capaces de dar reacción coloreada, al aplicarse la técnica propuesta.

### Mezclas de ácido fórmico, formiatos inorgánicos y ésteres fórmicos

La reacción de producción del ácido formohidroxámico se cumple únicamente con los ésteres fórmicos y no con el ácido, ni con sus sales metálicas, los que por otra parte tampoco interfieren en su formación.

Esta circunstancia permite efectuar el reconocimiento y la valoración de cada uno de ellos por separado en los casos de mezclas. La respectiva identificación en las mezclas se basa en la volatilidad del ácido fórmico y de sus ésteres carboxílicos, y en la producción de ácido formohidroxámico únicamente por los ésteres.

Se consideraron los siguientes casos de mezclas:

a) Caso de mezcla constituida por ácido fórmico y sus sales metálicas.

De una mezcla de este tipo resulta fácilmente separable el ácido por simple destilación a presión reducida. La microtécnica utilizada fué la siguiente: se disponen 2 a 3 ml de mezcla en un tubo de ensayo cuyo tapón de goma lleva adaptado un tubo estirado en capilar que llega hasta el fondo y un tubo de desprendimiento que se conecta a una trompa de vacío. Se calienta el tubo en baño maría a 80° C y se destila con vacío hasta sequedad. Se disuelve el residuo en unos 2 a 3 ml de agua destilada y se repite la destilación hasta sequedad. En esta forma queda eliminado totalmente el ácido fórmico, así como también los ésteres.

b) Caso de mezcla constituída por formiatos metálicos y ésteres fórmicos.

Estas mezclas se tratan de la misma manera que la anterior.

c) Mezclas de ácido fórmico y ésteres fórmicos.

En estos casos se procede previamente a la exacta neutralización del ácido y se continúa como el caso *a*.

La determinación de los diferentes derivados fórmicos se realiza según el siguiente procedimiento:

1. Los ésteres fórmicos mezclados con ácido y formiatos metálicos se valoran directamente, ya que éstos no afectan la reacción con la técnica indicada<sup>21</sup>.

2. Los casos de formiatos metálicos con ácido fórmico o con ésteres o ambos, se los separa por destilación.

El residuo constituído por formiatos metálicos se acidifica con ácido clorhídrico diluido y se procede de acuerdo con la técnica establecida en la valoración del ácido fórmico.

3. En los casos de mezclas de ácido fórmico con ésteres fórmicos, se convierte el ácido en su sal sódica por neutralización con solución diluída de hidróxido de sodio y separando los ésteres por destilación. Sobre el residuo acidificado se determinan los formiatos.

### Conclusiones

Se describe una técnica para el reconocimiento y la microvaloración de ácido fórmico y formiatos inorgánicos basada en la producción de formiato de etilo y en la transformación de éste en formohidroxamato férrico, valorable por fotocolorimetría.

La técnica establecida permite reconocerlo y valorarlo en condiciones de especificidad con una sensibilidad de  $2\mu\text{g}$ , con un límite de dilución de 5 partes por millón.

El método se ha aplicado particularmente a productos alimenticios con cantidades de muestras que oscilaron entre 200 y 1000 mg.

### Resumen

Se ha estudiado el reconocimiento y la valoración del ácido fórmico en microcantidades para medios complejos, proponiéndose una técnica sencilla, de rápida ejecución y aplicable a pequeñas cantidades de muestras.

El procedimiento se basa en la esterificación del ácido fórmico a formiato de etilo, su destilación, su recepción en solución de hidróxilamina amoniaca para su conversión en ácido formohidroxámico y finalmente su reconocimiento o su valoración fotocolorimétrica como quelato férrico. Se usa un aparato de microdestilación construido con un tubo de ensayos donde se efectúa la esterificación y la destilación simultaneamente, arrastrando los ésteres formados mediante aspiración con aire; se los recoge, previo pasaje por un serpentín, en un tubo cónico donde se efectúa la hidroxilaminólisis del éster fórmico en condiciones de especificidad. En el mismo tubo se revela la presencia del formohidroxámico por adición de perclorato férrico que desarrolla el color del quelato, apto para ser valorado fotocolorimétricamente. El método permite reconocer  $2\mu\text{g}$  de ácido fórmico en un volumen final de 4 ml. La valoración fotocolorimétrica se ha adaptado para cantidades entre 50 y  $500\mu\text{g}$  de ácido fórmico o formiatos inorgánicos. Otros ácidos carboxílicos,  $\alpha$ -cetoácidos, aldehidos y glúcidos reductores, no son causa de error. Los casos de mezclas de ácido fórmico, formiatos metálicos y ésteres fórmicos, se resuelven sin dificultad. La valoración del ácido fórmico en diversos productos alimenticios (encurtidos, extracto de carne, extracto de tomate, dulce de leche, dulce de membrillo, embutido, pescado ahumado, miel, vino, zumos de mandarina y limón), muestran tenores variables entre 0 y 45 miligramos por cien gramos de muestra.

### Zusammenfassung

Der Nachweis und die Bestimmung von Mikromengen Ameisensäure in komplexen Substanzen wurde untersucht und eine einfache, rasch ausführbare und auf kleine Probemengen anwendbare Arbeitstechnik angegeben.

Das Verfahren beruht auf der Veresterung der Ameisensäure zu Äthylformiat, dessen Destillation in vorgelegte ammoniakalische Hydroxylaminlösung zwecks Umwandlung in Formhydroxamsäure und schließlich dem photometrischen Nachweis bzw. der Bestimmung als Eisen(III)-chelatverbindung. Hierfür dient ein Mikrodestillationsapparat, der aus einer Proberöhre besteht, von der aus die Veresterung und Destillation gleichzeitig erfolgen, wobei die entstandenen Ester im Luftstrom mitgeführt werden. Nach Durchlaufen eines Kühlrohres werden die Ameisensäureester in einem konischen Rohr aufgefangen, wo die Hydroxylaminolyse in spezifischer Weise erfolgt. Man erkennt die Anwesenheit des Formhydroxamates nach Zugabe von Fe(III)-perchlorat an der Farbe des Chelates, die zur photometrischen Bestimmung geeignet ist. Die Methode gestattet den Nachweis von  $2\text{ }\mu\text{g}$  Ameisensäure in einem Endvolumen von 4 ml. Die photometrische Bestimmung wurde mit Mengen zwischen 50 und  $500\text{ }\mu\text{g}$  Ameisensäure oder anorganischen Formiaten ausgeführt. Andere Carboxylsäuren,  $\alpha$ -Ketosäuren, Aldehyde und reduzierende Zucker stören nicht. Auch Mischungen von Ameisensäure, Metallformiaten und Ameisensäureestern bedingen keine Schwierigkeiten.

Die Bestimmung der Ameisensäure in verschiedenen Nahrungsmitteln (Eingemachtem, Fleischextrakt, Tomatenextrakt, Konfekt, Quittenmarmelade, Wurstwaren, Räucherfisch, Honig, Wein, Mandarinen- und Zitronensaft) zeigte verschiedene Gehalte zwischen 0 und 45 mg in je 100 g Probe.

### Summary

The detection and determination of micro amounts of formic acid in complex substances was studied, and a simple, rapid procedure was worked out that can be applied to small amounts.

The procedure is based on the esterification of the formic acid to ethyl formate, whose distillation into ammoniacal hydroxylamine solution yields formhydroxamic acid which can then be detected or determined photometrically as the iron(III) chelate compound. A micro distilling apparatus is used consisting of a test tube, from which the esterification and the distillation are accomplished simultaneously, the resulting ester being carried along by the current of air. After passing through a cooling tube, the formic ester is trapped in a conical tube, where the hydroxylaminolysis is accomplished in a specific manner. The presence of the formhydroxamate is revealed, after adding Fe(III) perchlorate, by the color of the chelate, which is suitable for photometric determination. The method permits the detection of quantities of  $2\text{ }\mu\text{g}$  formic acid in a final volume of 4 ml. The photometric determination was conducted with amounts between 50 and  $500\text{ }\mu\text{g}$  of formic acid or inorganic formates. Other carboxylic acids,  $\alpha$ -keto acids, aldehydes and reducing sugars do not interfere. Likewise, no difficulties are caused by mixtures of formic acid, metal formates and formic acid esters.

The determination of formic acid in various foodstuffs (preserves, meat extract, tomato extract, confectionery goods, quince jam, sausages, smoked fish, honey, wine, orange- and lemon juice) showed amounts between 0 and 45 mg formic acid in 100 g of sample.

### Résumé

Recherches sur l'identification et le dosage des microquantités d'acide formique dans des substances complexes et description d'un mode opératoire simple et rapide, applicable à des prises d'essai faibles. La méthode repose

sur l'estérification de l'acide formique en formiate d'éthyle, la distillation de ce dernier et sa rétention dans une solution ammoniacale d'hydroxylamine donnant lieu à sa transformation en acide formhydroxamique et finalement sur l'identification photométrique ou encore le dosage sous forme d'un chélate de fer(III). A cette fin, on utilise un appareil de microdistillation composé d'un tube à essais dans lequel l'estérification et la distillation sont simultanément effectuées en assurant l'entraînement de l'ester formé dans un courant d'air. Après avoir traversé un réfrigérant, les esters formiques sont recueillis dans un tube conique dans lequel est effectuée l'hydroxylaminolyse de façon spécifique. La présence de formhydroxamate se manifeste, après addition de perchlorate de fer(III), par la couleur du chélate formé qui se prête à la détermination photométrique. La méthode permet l'identification de 2  $\mu$ g d'acide formique dans un volume final de 4 ml. La détermination photométrique est effectuée sur des quantités d'acide formique ou de formiates minéraux comprises entre 50 et 500  $\mu$ g. Les autres acides carboxyliques, les acides  $\alpha$ -cétoniques, les aldéhydes, et les sucres réducteurs ne gênent pas. Les mélanges d'acide formique, de formiates métalliques et d'esters formiques, n'offrent aucune difficulté.

La détermination de l'acide formique dans différents aliments (confitures, extraits de viande, extraits de tomates, confiseries, marmelade de coings, saucisses, poissons fumés, miel, vin, jus de mandarine, jus de citron) a fourni des teneurs variées comprises entre 0 et 45 mg pour 100 g de prise d'essai.

### Bibliografía

- <sup>1</sup> L. Ahlen y O. Samuelson, *Analyt. Chemistry* **25**, 1263 (1953).
- <sup>2</sup> A. O. A. C., *Official and Tentative Methods of Analysis*, 7. Ed. Washington: 1950.
- <sup>3</sup> J. Th. Bastrup, *Acta Pharmacol. Toxicol.* **3**, 303 (1947).
- <sup>4</sup> E. M. Benedict y G. A. Harrop, *J. Biol. Chem.* **54**, 443 (1922).
- <sup>5</sup> R. E. Buckles y C. J. Telen, *Analyt. Chemistry* **22**, 676 (1950).
- <sup>6</sup> N. D. Cheronis y J. B. Entrikin, *Semimicro Qualitative Organic Analysis*, 2. Ed. New York: Interscience, 1957.
- <sup>7</sup> H. D. Dakin, N. W. Janney y A. J. Wakeman, *J. Biol. Chem.* **14**, 341 (1913).
- <sup>8</sup> H. Droller, *Z. physiol. Chem.* **211**, 57 (1932).
- <sup>9</sup> F. Feigl, V. Anger y O. Frehden, *Mikrochem.* **15**, 9 (1934).
- <sup>10</sup> W. M. Grant, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **19**, 206 (1947).
- <sup>11</sup> W. M. Grant, *Analyt. Chemistry* **20**, 267 (1948).
- <sup>12</sup> J. Großfeld y R. Payfer, *Z. Unters. Lebensmittel* **78**, 1 (1939).
- <sup>13</sup> O. A. Guagnini y E. E. Vonesch, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1956**, 1767; *Anal. Asoc. Quím. Arg.* **44**, 195 (1956).
- <sup>14</sup> Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl. Stuttgart: G. Thieme, 1958.
- <sup>15</sup> H. C. Jones, *Amer. Chem. J.* **17**, 539 (1895).
- <sup>16</sup> A. C. Krause y R. Weekers, *Arch. ophtalmol. (N. S.)* **3**, 225 (1939).
- <sup>17</sup> Portes y Ruyssen, *C. r. acad. sci., Paris* **82**, 1504 (1876).
- <sup>18</sup> O. Riesser, *Z. physiol. Chem.* **96**, 355 (1915—16).
- <sup>19</sup> F. D. Snell y C. Snell, *Colorimetric Methods of Analysis*, 4. Ed. New York: Van Nostrand, 1954.
- <sup>20</sup> L. Sutton, *Volumetric Analysis*. Philadelphia: 1924.
- <sup>21</sup> E. E. Vonesch y O. A. Guagnini, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1958**, 1; *Anal. Asoc. Quím. Arg.* **45**, 84 (1957).

Aus dem Mikroanalytischen Laboratorium der pharmazeutischen Abteilung  
der Sandoz A. G., Basel, Schweiz

## Erschütterungsfreie Aufstellung von Mikrowaagen

Von

**W. Schöniger**

Mit 2 Abbildungen

*(Eingegangen am 17. November 1958)*

Bei der Einrichtung der neuen mikroanalytischen Laboratorien unserer Abteilung mußte der erschütterungsfreien Aufstellung der Waagen besondere Beachtung geschenkt werden. Diese Laboratorien befinden sich im Souterrain eines Gebäudes, in dessen nächster Nähe eine stark frequentierte Bahnlinie vorbeiführt. Im alten Laboratorium wurden die Waagen, die, wie bisher üblich, auf einem im natürlichen Grund verankerten Betonsockel aufgestellt waren, oft so stark erschüttert, daß eine Ablesung auf der Projektionsskala unmöglich war.

Da einerseits nach *Gysel* und *Strebel*<sup>1</sup> die käuflich erhältlichen Antivibrationsunterlagen und -tische bei ähnlichen Störungen keine merkbare Besserung bewirken, anderseits die von den genannten Autoren empfohlene Anordnung aus Platzmangel bei uns nicht verwendet werden konnte, mußten wir eine vibrationsfreie Aufstellung entwickeln, die die oben erwähnten Störungen ausschaltet.

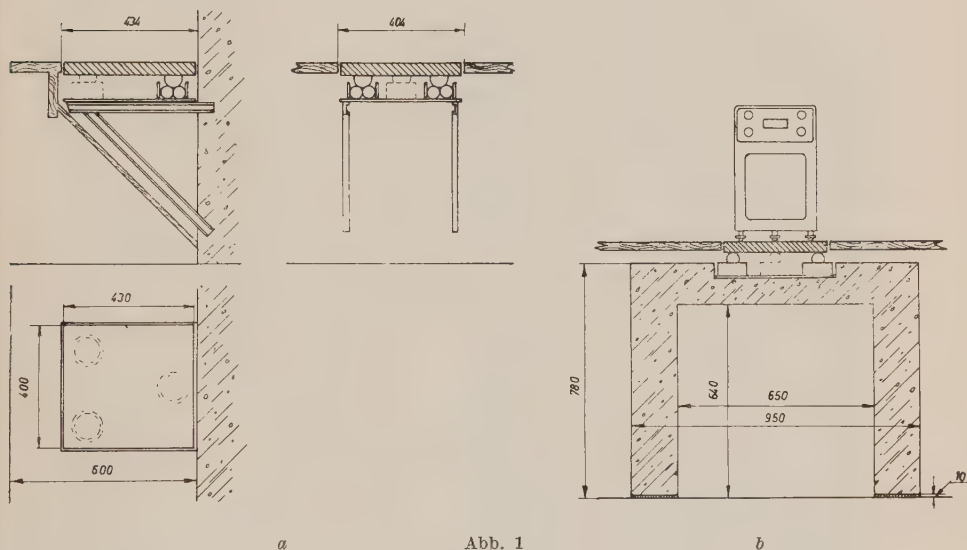
Bereits im Jahre 1921 fand *Howard*<sup>2</sup>, daß für die Absorbierung von Vibrationen folgende Einrichtungen — in der Reihenfolge ihrer Güte geordnet — in Frage kommen:

1. Aufhängung an Federn;
2. Aufstellung auf Gummiballtetraedern;
3. Aufstellung auf zwei Lagen von Bällen, die durch einen Holzrahmen voneinander getrennt sind;
4. Aufstellung auf Gummisäcken, die mit einem bestimmten Druck aufgeblasen sind.

*Kirner*<sup>3</sup> hat ebenfalls eine Waagenaufstellung empfohlen, bei der die Waage auf einer Steinplatte steht, die auf vier Gummiballtetraedern ruht.

Da sowohl die Dämpfungskurven von *Howard* sehr gut waren, als auch der Bericht von *Kirner* die Gummiballtetraederaufstellung als besonders wirksam bezeichnete, entwickelten wir eine Waagenaufstellung, die auf diesem Prinzip beruht.

Im folgenden sollen unsere Wägetische beschrieben werden. Sie haben sich nach vorheriger Erprobung seit einem Jahr im täglichen Gebrauch so gut bewährt, daß auch in anderen Laboratorien unserer Firma, die zum Teil noch wesentlich ungünstiger liegen, Analysenwaagen nur mehr so aufgestellt werden.



a

Abb. 1

b

In eine Stützwand sind Konsolen aus Winkeleisen eingelassen (Abb. 1 a). Auf diesen ruht eine 10 mm dicke Eisenplatte, der drei Eisenringe (65 mm hoch, 83 mm Durchmesser) aufgeschweißt sind. In diesen Ringen liegen je drei Golfbälle (Durchmesser 41 mm), die sich gegenseitig berühren. Auf den Golfbällen liegt je eine hölzerne Halbkugel (Durchmesser 82 mm) so auf, daß die ebene Fläche nach oben zeigt. Auf diesen drei Kreisflächen ruht eine 40 mm dicke Kunststeinplatte, auf der dann die Waage aufgestellt wird. Bei gewissen Waagentypen, vor allem bei solchen Waagen, die im entarretierten Zustand nicht mehr berührt werden, ist es möglich, an Stelle der hölzernen Halbkugel einen vierten Golfball zu verwenden. Die ganze Anordnung wird mit einer Holzverkleidung umgeben. Deren Höhe ist so gewählt, daß die Kunststeinplatte in gleicher Ebene mit dem Tischblatt steht. Dieses ist so ausgeschnitten, daß die Steinplatte auf jeder Seite 2 mm Abstand vom Tischblattausschnitt hat. Eine ent-

sprechende Verschalung verhindert, daß der Wägende an die Wandkonsolen stoßen kann.

Sollen Waagen in Räumen aufgestellt werden, die stärksten Er-

schütterungen ausgesetzt sind (z. B. in Betriebsgebäuden unmittelbar über Maschinenräumen), so empfiehlt sich folgende Aufstellung (Abb. 1b): Auf die Wandkonsolen wird verzichtet. Die Eisenplatte mit den Halterungen für die Golfbälle ist in einen Tisch aus armiertem Beton eingelassen. Die Füße dieses Betontisches werden noch auf eine 10 mm dicke Gummiunterlage gestellt. Es ist darauf zu achten, daß die ganze Anordnung nirgends die Wand berührt. Die sonstige Ausführung entspricht den obigen Angaben.

Vergleichende Messungen zur Feststellung der Güte der Abdämpfung der vertikalen Schwingungen wurden mit einem Schreibgerät unserer pharmakologischen Abteilung (EKG-Apparat, Marke Sanborn) und einem „pic-up“, der auf der Steinplatte stand und mit zirka 15 kg belastet war, durchgeführt. Zur Erzeugung von Schwingungen dienten kräftige Hammerschläge am Betonfußboden im Raum über dem Wägezimmer im 2. Stockwerk (zirka 15 m entfernt). Wie aus Abb. 2 hervorgeht, werden von der hier beschriebenen Anordnung stoßartige Erschütterungen wesent-



Abb. 2.

1 ungedämpft; 2 drei Golfbälle + Holzhalbkugel;  
3 vier Golfbälle; 4 Holzklötz + Dämpfungsmaterial,  
5 drei Golfbälle + Holzhalbkugel + Dämpfungsmaterial; Z Zeitmarke (Abstand 1 sec)

lich rascher abgedämpft (Kurven 2 und 3), als von einer käuflich erhältlichen Antivibrationsunterlage (Kurve 4). Eine Kombination unserer Einrichtung mit einer solchen Unterlage hat sich nicht bewährt (Kurve 5).

### Zusammenfassung

Es wird eine einfache Anordnung für das erschütterungsfreie Aufstellen von Mikrowaagen beschrieben. Vibrationen werden dadurch abgedämpft, daß die Platte, auf der die Waage steht, auf drei Tetraedern aus je vier Golfbällen gelagert wird.

### Summary

A simple device is described for the vibration-free installation of micro balances. Vibrations are damped out in that the plate on which the balance stands is placed on three tetrahedra each consisting of 4 golf balls.

### Résumé

Description d'un dispositif antivibratoire simple pour l'installation des microbalances.

L'amortissement des vibrations est assuré en posant la plaque de support de la balance sur 3 tétraèdres dont chacun est réalisé avec 4 balles de golf.

### Literatur

<sup>1</sup> *H. Gysel und W. Strebel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 782.

<sup>2</sup> *H. C. Howard*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **13**, 231 (1921).

<sup>3</sup> *W. R. Kirner*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 300 (1937).

Aus dem Laboratorium Dr. V. Anger, Wien XVIII

## Ein neuer empfindlicher Nachweis von Chinonen

Von

V. Anger

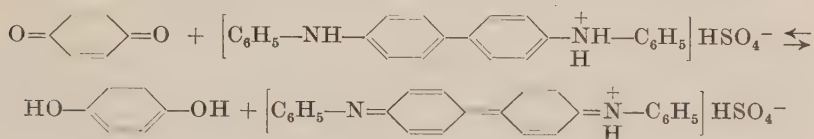
(Eingegangen am 1. Dezember 1958)

Die Lösung von Diphenylbenzidin in konz. Schwefelsäure ist seit langem als Reagens zum Nachweis von Salpetersäure<sup>1</sup> in Gebrauch. Dabei wird das Diphenylbenzidin in ein tiefblaues chinoides Salz übergeführt<sup>2</sup>. Diese Oxydation bewirken alle stark oxydierenden anorganischen Stoffe. Feigl<sup>3</sup> hat gefunden, daß auch Ester der salpetrigen Säure und der Salpetersäure diese Reaktion zeigen, außerdem auch bestimmte aliphatische Nitroverbindungen. Selbstverständlich geben organische Verbindungen mit aktivem Chlor diese Reaktion, z. B. Toluolsulfochloramid oder 2,6-Dichlorbenzochinonchlorimid. Über die Reaktion anderer organischer Verbindungen mit Diphenylbenzidin-Schwefelsäure ist meines Wissens nichts bekannt.

Es wurde gefunden, daß eine Anzahl organischer Verbindungen mit Diphenylbenzidin-Schwefelsäure teils in der Kälte, teils bei gelindem Erwärmen mit Diphenylbenzidin-Schwefelsäure unter Blaufärbung reagieren, daß aber diese Reaktionen von der Stärke der verwendeten Schwefelsäure, mit anderen Worten vom Wassergehalt des Reagens stark abhängig sind. Eine Reihe von Chinonen reagieren mit Diphenylbenzidin-Schwefelsäure, wenn die Konzentration der Schwefelsäure 86% nicht überschreitet, am besten mit 75%iger Schwefelsäure. Hierbei zeigt sich, daß die Orthochinone allgemein, von den Parachinonen die Benzoquinone, nicht aber die 1,4-Naphthochinone und Anthrachinone reagieren; ebensowenig reagieren die 1,2-Diketone. Mit der nach der üblichen Vorschrift bereiteten Reagenslösung reagieren Chinone nicht oder fast nicht.

Die Empfindlichkeit der Reaktion auf Chinone ist überraschend hoch und steht bei Ausführung als Tüpfelreaktion der auf Salpetersäure nicht nach, wenn man die Äquivalentgewichte vergleicht.

Der Chemismus der Reaktion dürfte der sein, daß sich zwischen dem jeweiligen Chinon und dem Diphenylbenzidinblau ein Gleichgewicht einstellt, das bei den Benzochinonen allerdings fast völlig auf der Seite des Diphenylbenzidinblaus liegt:



#### Arbeitsweise:

Auf der Tüpfelplatte oder in einer Epruvette wird ein Tropfen der Probelösung mit einigen Tropfen Reagens versetzt und, falls nicht sofort eine Blaufärbung auftritt, die Epruvette im siedenden Wasserbad kurz erwärmt. Bei Anwesenheit von Chinonen tritt Blaufärbung ein.

*Reagens:* Lösung von 30 mg Diphenylbenzidin in 20 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml Wasser. Sollte die Reagenslösung trotz Verwendung von Schwefelsäure p. a. blau gefärbt sein, so kann man sie mit etwas Devardalegierung versetzen und im Wasserbad erwärmen. Nach Absetzen des überschüssigen Metalles ist das Reagens farblos und brauchbar.

#### Erfassungsgrenzen:

|                                         |                |
|-----------------------------------------|----------------|
| p-Benzochinon .....                     | 0,1 µg         |
| Chinhydron .....                        | 0,2 µg         |
| Chloranil .....                         | 0,3 µg         |
| Rhodizonsaures Natrium .....            | 3 µg           |
| p-Napththochinon .....                  | keine Reaktion |
| Anthrachinon .....                      | „ „            |
| Diacetyl .....                          | „ „            |
| Benzil .....                            | „ „            |
| o-Napththochinon-4-sulfonsäure .....    | 0,5 µg         |
| Phenanthrenchinon .....                 | 4 µg           |
| Isatin .....                            | keine Reaktion |
| 2,6-Dichlor-p-benzochinonchlorimid .... | 0,1 µg         |
| p-Benzochinonmonoxim .....              | 0,2 µg         |
| p-Benzochinondioxim .....               | 30,0 µg        |

Außer Chinonen reagieren mit diesem Reagens noch folgende organische Verbindungen: Nitrosoderivate, Chloramine und -imine sowie Peroxyde der Äther, besonders des Dioxans. Benzoylperoxyd reagiert nicht.

#### Zusammenfassung

1,2-Chinone und 1,4-Benzochinone reagieren mit Diphenylbenzidin in 75%iger Schwefelsäure unter Blaufärbung, was einen Tüpfelnachweis kleiner Mengen Chinon gestattet.

### Summary

1,2-quinones and 1,4-benzoquinone react with diphenylbenzidine in 75% sulfuric acid to yield a blue color. This provides the basis for a spot test for small amounts of the quinones.

### Résumé

La quinone-1,2 et la benzoquinone-1,4 réagissent en solution d'acide sulfurique à 75% avec la diphénylbenzidine en donnant une coloration bleue, permettant une identification à la touche de petites quantités de ces substances.

### Literatur

<sup>1</sup> J. Tillmans und W. Sutthoff, Z. analyt. Chem. **50**, 473 (1911); I. M. Kolt-hoff und G. E. Neponen, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1443 (1933).

<sup>2</sup> H. Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3269 (1913); **52**, 886 (1919).

<sup>3</sup> F. Feigl, Spot Tests in Organic Analysis, 5. Aufl. Amsterdam: Elsevier. 1956. S. 168, 169.

Aus der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal und dem Mineralogischen Institut der Universität Wien

## **Emissionsspektrographische Doppelbogenanalyse leichtflüchtiger Spurenelemente in Graphiten**

Von

**I. Janda und E. Schroll**

Mit 4 Abbildungen

*(Eingegangen am 1. Dezember 1958)*

Bisher unveröffentlichte geochemische Untersuchungsreihen an Graphitgesteinsproben erforderten die Ausarbeitung einer emissionspektrographischen Analysenmethode möglichst hoher, der geochemischen Häufigkeit entsprechender Empfindlichkeit, um die im Kohlebogen leichtflüchtigen Spurenmetalle Ag, As, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, Hg, Mo, Sb, Sn, Tl, Pb und Zn quantitativ zu erfassen. Es sollte möglich sein, das graphitische Gestein ohne vorhergehende Veraschung oder andere Anreicherungsprozesse direkt in den Kohlebogen einzubringen und die leichtflüchtigen Spurenelemente in einer Aufnahme zu bestimmen.

Der Verzicht auf die Veraschung der Graphitproben war schon allein deshalb notwendig, da bei den üblichen und notwendigen Veraschungstemperaturen (zirka 1000°) einige der oben genannten „leichtflüchtigen“ Elemente, wie z. B. Hg, Cd, Zn, Pb und Ge, zu einem mehr oder weniger hohen Anteil flüchtig werden können. Bei der für Kohlegesteinsproben angewandten Veraschungstemperatur von maximal 700° bleiben diese Elemente, ausgenommen Hg, der Asche unter der Voraussetzung einer reduzierenden Atmosphäre in fast unveränderter Konzentration erhalten. Beim Verschwelen der Kohle bei maximal 300° ist, wie Testversuche festgestellt haben, auch das Quecksilber nur geringfügig flüchtig.

Die für die spektrochemische Analyse der Graphite gesuchte Methode sollte in modifizierter Form auch für die Analyse von Kohlegesteinen verwendbar sein.

### **Apparative Einrichtungen**

Da die gewöhnlichen bogenspektrographischen Methoden diesen Anforderungen nicht entsprechen, wurde die Anwendbarkeit des Doppelbogens auf die gestellte Aufgabe näher untersucht.

Das Prinzip des Doppelbogens erfordert die Bereitstellung relativ großer Probemengen für die fraktionierte Destillation der leichtflüchtigen Elemente. Erste Versuche in dieser Richtung wurden von *R. Böse*<sup>2</sup> bzw. von *H. Rose* und *R. Böse*<sup>5</sup> gemacht, die die Sublimat der fraktionierten Destillation untersuchten. *E. Preuß*<sup>4</sup> bediente sich bereits eines kompliziert angeordneten Kohlerohrofens, den *K. H. Wedepohl*<sup>9,10</sup> durch eine vereinfachte Kohlenrohrelektrode und Verwendung eines Doppelbogenstativs in zweckmäßiger Weise ersetzte. *D. M. Shaw*, *O. I. Joensuu* und *L. H. Ahrens*<sup>8</sup> schlugen die Verwendung eines Mikrographittiegels (Gesamthöhe 27 mm, maximaler Außendurchmesser 13 mm, Innendurchmesser 9 mm) vor.

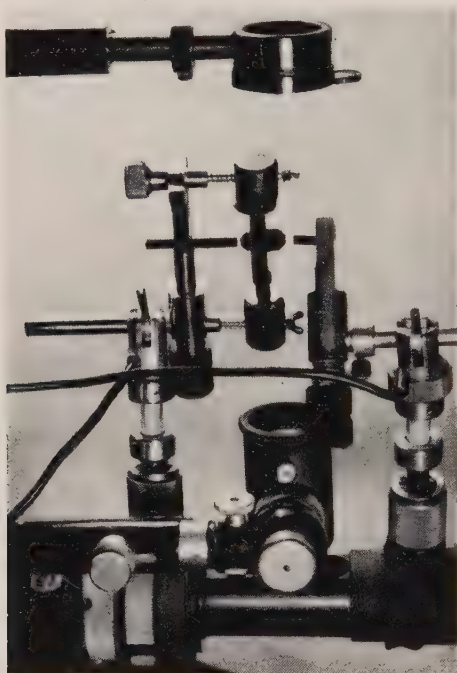


Abb. 1. Mikrographittiegelhalter für Doppelbogenanalyse nach *L. H. Ahrens*

Für die Verwendung des Mikrographittiegels nach *L. H. Ahrens* (Spezialelektrodenform Nr. 11 der Firma Ringsdorff aus RW I-Kohle) wurde eine eigene Halterung konstruiert, die an jedem Bogenstativ — im vorliegenden Falle an das Universalstativ der Firma Steinheil, München — ohne Schwierigkeiten fallweise angebracht werden kann. Dieser Mikrographittiegelhalter ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Er wird an Stelle eines normalen Elektrodenhalters in den unteren Stativarm eingesetzt. Eine kreisrunde Stahlplatte, die für die Aufnahme des Tiegels mit einer Bohrung von 12 mm Durchmesser versehen ist, läßt sich durch ein horizontal gelagertes Gewinde und eine vertikal angebrachte Stellschraube gegenüber der unteren Heizelektrode justieren. Sie ist durch geeignete Halterungen gegenüber der Stromzufuhr des unteren Stativarmes

isoliert. Das Zünden des Doppelbogens erfolgt wie üblich durch Senken der oberen Gegenelektrode, die dadurch auf den abgefederten Mikrographittiegelhalter drückt, so daß beide Kohlenbogen gleichzeitig gezündet werden können.

Der Doppelbogen setzt sich aus dem unteren „Heizbogen“ — zwischen der unteren Gegenelektrode und dem Boden des Graphittiegels — und dem „Analysenbogen“ — zwischen der Kappe des Tiegels und der oberen Gegenelektrode — zusammen. Der Mikrographittiegel wurde für die vorliegenden Untersuchungen kathodisch im Analysenbogen geschaltet. Heiz- und Analysenbogen wurden durch einen gemeinsamen Vorwiderstand geregelt. Getrennte Regelung der beiden Bögen durch Parallelwiderstände nach dem Vorbild von *K. H. Wedepohl*<sup>18</sup> ist trotz Umständlichkeit der Handhabung anzustreben.

Als Spektralapparat stand ein mittlerer Quarzspektrograph Zeiss Qu 24 mit Dreistufenfilter und Zwischenabbildung, für die photometrische Auswertung das Gerät der Firma Optica, Milano, und für rechnerische Auswertung das Rechenggerät nach *Kaiser* zur Verfügung.

### Probenvorbereitung und Eichproben

Die Gesteinsproben wurden analysenfein gepulvert und in Anlehnung an vorhergehende Arbeiten<sup>1,7,8</sup> mit Lithiumcarbonat und Ammoniumsulfat im Verhältnis 15:3:1 durch zehnminutenlanges Verreiben in einer Achatschale vermischt.

Versuche mit Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat an Stelle des Sulfates brachten keine Vorteile. Bei Verwendung des Chlorides war die Nachweisempfindlichkeit der leichtflüchtigen Elemente sogar vermindert.

Das Analysengemisch wurde locker eingerüttelt. Die Gesamteinwaage in den Mikrographittiegel betrug 0,4 g. Die abnehmbare Kappe des Tiegels wurde mit Lithiumcarbonataufschlammung versehen, um durch bessere elektrische Leitfähigkeit ein Abreißen des Lichtbogens beim Zünden zu vermeiden. Es erwies sich auch als sehr zweckmäßig, nach einem Vorschlag von *F. Hegemann* und *A. Schöntag*<sup>3</sup> den gefüllten Graphittiegel in der vertikalen Achse mit einem Abzugskanal zu versehen, der auf einfachste Weise mit einem Nagel (Durchmesser 2 mm) hergestellt werden kann. Dadurch wird ein Versprühen der Probensubstanz zu Beginn des Abbrandes weitgehend verhindert.

Für die grundlegenden Untersuchungen wurden Eichprobenserien aus 89,5% Spektralkohlenpulver (Ringsdorff RW I), 10% SiO<sub>2</sub> und 0,5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (spektralreine Chemikalien der Firma Johnson, Matthey & Co., London) mit Zusatzelementen in Form von Oxyden (mit Ausnahme von Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) in einer Konzentrationsreihe von 0,1, 0,3, 1, 3, . . . , 300 g/t Metall hergestellt.

Die Spurenelemente der Naturgraphite sind ausschließlich an die silikatische Fremdasche gebunden. Carbide sind unwahrscheinlich.

### Abdampfverlauf

Zum Studium des Abdampfverhaltens wurden sogenannte „Fahr-diagramme“ [Intensität( $Y$ )/Zeit-Kurven] der Zusatzelemente angefertigt.

Abb. 2 zeigt solche „Fahr-diagramme“, die bei einer Bogenstromstärke von 7 A, kathodischer Schaltung des Tiegels und ohne Anbringung eines „Abzugskanals“ erhalten wurden. Auf der Ordinate sind die untergrund-korrigierten Intensitätswerte der Spektrallinien ( $Y$ ), auf der Abszisse ist eine Zeitskala in Sekunden aufgetragen. Die in Zeitabschnitten von 10 Sekunden eingesetzten Intensitäten entsprechen einer Belichtungszeit von 8 Sekunden, die fehlenden 2 Sekunden wurden für den Kassettenvorschub benötigt.

Die Intensität-Zeit-Diagramme der Zusatzelemente führen zur Unterscheidung von drei Kurventypen, die sich bestimmten Elementgruppen zuordnen lassen.

1. Abdampfkurven mit Maximum: Hg, Cd, Zn.
2. Abdampfkurven mit linearem Verlauf: Bi, Tl, Pb (Sn, Ag).
3. Abdampfkurven mit Minimum: (As, Sb), Mo, Cu, Ge, In, Ga, V.

Die Elemente Hg, Cd und Zn, deren Siedepunkte unter  $1000^{\circ}$  liegen, zeigen in ihren Abdampfkurven einen steilen Abfall der Spektrallinienintensitäten, der beim Hg bereits beim Zünden des Bogens beginnt. Cd und Zn lassen einen stetigen Anstieg bis zu einem maximalen Intensitätswert erkennen.

Bei einer Konzentration von 10 g/t verdampft Quecksilber schon nach 30 Sekunden vollständig, gefolgt von Cd nach 60 und Zn nach 90 Sekunden.

Die Metalle Bi, Tl, Pb und in beschränktem Maße Sn und Ag weisen mehr oder weniger lineare Abdampfkurven auf, die nach 40 Sekunden nur durch ein schwaches Minimum, gefolgt von einem schwachen Intensitätsanstieg, gekennzeichnet sind. Bi, Tl und Pb sind Metalle, die unter  $2000^{\circ}\text{C}$  siedend; die Siedepunkte von Ag und Sn liegen etwas darüber.

Dagegen ist bei allen anderen um oder über  $2000^{\circ}\text{C}$  siedenden Elementen nach 40 Sekunden ein sehr deutliches Minimum im Intensitätsverlauf der Spektrallinien zu erkennen. Die tiefersiedenden Elemente As und Sb zeigen die gleiche Erscheinung (Komplexbildung?). Die Abdampfkurven der dritten Elementgruppe entsprechen denen der schwerflüchtigen Elemente im normalen Kohlebogen bei Verwendung von Füllelektroden.

F. Hegemann und A. Schöntag<sup>3</sup> beschreiben die Abfolge von Änderungen im Verhalten des einfachen Kohlebogens durch das Auftreten eines Mischbogens (Sprüh- und Destillationsbogen), eines Kohlebogens und des eigentlichen Verdampfungsbogens.

Ein ähnliches Verhalten des Doppelbogenabbrandes ist durch das Auftreten minimaler Intensitätswerte nach 40 Sekunden Aufheizen gegeben, die durch starke, eruptive Entgasungserscheinungen der Füllsubstanz vor dem Aufschmelzen, verbunden mit einem teilweisen Auswurf des Tiegel-

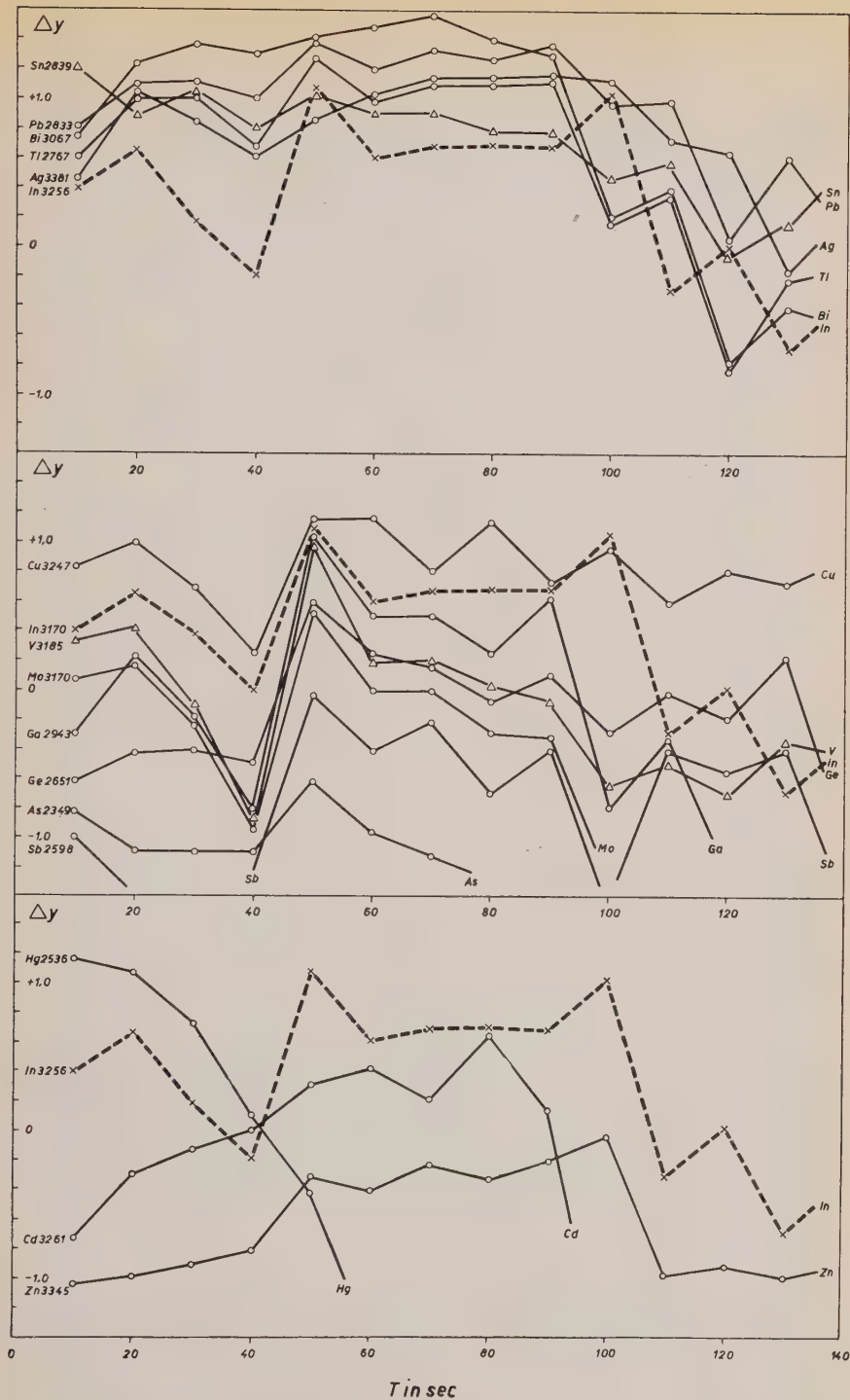


Abb. 2. Abdampfkurven der leichtflüchtigen Elemente Zn, Sn, Pb, Cu, Ag, (V), Mo (100 g/t), Cd, As, Hg, In, Ga, Ge, Sb, Bi, Tl (30 g/t). Doppelbogen von 7 A mit kathodisch geschaltetem Tiegel ohne Abzugskanal

inhaltes, hervorgerufen werden. Dieser störende Effekt kann durch Schaffung eines Abzugskanals (s. oben!) weitgehend unterdrückt werden, der die am Tiegelboden gebildeten Gase ableitet.

Die beschriebenen Abdampfkurven entsprechen im großen und ganzen dem Destillationsverhalten der Metalloxyde im Kohlebogen (bei anodischer Schaltung). Für die fraktionierte Destillation wird als Reihenfolge angegeben<sup>6</sup>: Hg, As, Cd, Zn, Sb, Bi, Pb, Tl, Mo, Sn, Cu, Ge, In, Ga, . . . , V. Die oben erwähnten drei Kurvenscharen lassen sich so den niedrig-, mittel- und höhersiedenden Elementen der leichtflüchtigen Grundstoffe zuordnen.

Es wurde versucht, die im Tiegel auftretenden Temperaturen zu bestimmen. Bei der größenordnungsmäßigen Bestimmung der Außentemperatur wurde bei einer Bogenstromstärke von 10 A unter Verwendung eines Glühfadenpyrometers ein Maximalwert von 1300° C erhalten. Versuche über das Schmelzverhalten von Reinstoffen ergaben bei schlechten Wärmeleitern ein sehr starkes Temperaturgefälle im Tiegel. Quarzpulver (Fp. 2270°) zeigte nur am Tiegelgrund schwache Aufschmelzung und an der Oberfläche nicht einmal Sinterung. Bei Zusatz von Lithiumcarbonat und Ammoniumsulfat wurde Sinterung des ganzen Tiegelinhaltes erreicht. Eisen (Fp. 1550°) schmilzt vollständig unter Regulusbildung. Weitere Versuche brachten das Ergebnis, daß die Innentemperatur des Tiegels 1800° nicht wesentlich überschreiten dürfte.

Bei Verwendung des Doppelbogens herrschen im Tiegel stark reduzierende Bedingungen. Nach dem Abbrand ist im Tiegelinhalt starker Geruch nach Schwefelwasserstoff festzustellen, der auf die Reduktion des Ammoniumsulfats zurückzuführen ist. Die meisten der eingebrachten Metalloxyde werden in Abhängigkeit von der Bildungsenthalpie ihrer Oxyde zu Metall reduziert. Der Ablauf chemischer Reaktionen im Mikrographittiegel bedarf noch näherer Untersuchungen.

Durch direkte Abbildung des Bogens auf den Spalt sowie durch Ausblenden einzelner Bogenausschnitte wurde auch die vertikale Intensitätsverteilung im Bogen untersucht. Die stärksten Intensitäten sind bei allen Elementen im ersten Bogendrittel oberhalb des kathodisch geschalteten Tiegels zu finden. An der Gegenelektrode ist dagegen ein sehr starker Abfall der Spektrallinienintensität zu bemerken.

### Aufnahmedaten

Als Bezugselement wurde für halbquantitative und quantitative Analysen wegen seiner geringen geochemischen Häufigkeit (0,1 g/t) Indium in Form von  $\text{In}_2\text{O}_3$  gewählt, das in einer Konzentration von 0,005% in die Probenmischung eingebracht wurde.

Indium ist streng genommen nur für die Elemente der höhersiedenden Gruppe der leichtflüchtigen Grundstoffe geeignet. Insbesondere für die Analyse von Hg oder Zn wäre es besser, Cd zu verwenden. Ebenso sind die fast parallelen Abdampfkurven der Metalle Bi und Tl für die Auswahl von Bezugselementen bemerkenswert.

Für die Aufnahme der Graphitgesteinsspektren wurden nachstehende Aufnahmebedingungen gewählt.

Tabelle 1. Aufnahmebedingungen

|                       |                                                                                                                                                           |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Spektrograph:         | Quarzspektrograph Zeiss Q 24 mit Dreistufenfilter (100, 20 und 4%)                                                                                        |
| Elektroden:           | Mikrographittiegel nach Ahrens (Ringsdorff RWI). Obere und untere Gegenelektrode, Durchmesser 5 mm (Ringsdorff RW II) plangeschliffen                     |
| Elektrodenabstände:   | Untere Elektrode — Graphittiegel: 2 mm; obere Elektrode — Graphittiegel: 3 mm                                                                             |
| Anregung:             | Gleichstromdauerbogen 120 V. Trägerelektrode kathodisch geschaltet, Belichtungszeit 90 Sekunden bei 7 A und weitere 30 Sekunden bei 10 A Brennstromstärke |
| Spalt:                | 12 $\mu$                                                                                                                                                  |
| Optische Bedingungen: | Zwischenabbildung 2900 Å, Blende 3,2, Ausblendung bis auf das untere Bogendrittel                                                                         |
| Belichtungszeit:      | 120 Sekunden                                                                                                                                              |
| Photoplatte:          | Spektralblau 450 (Perutz, München), Schaukelentwicklung bei 20° C 5 Minuten, Metol-Hydrochinonentwickler                                                  |

### Auswertung und Eichkurven

Die Auswertung der Spektrogramme der Graphitgesteinsproben kann im leitprobegebundenen Verfahren in Form einer Übersichtsanalyse mit visueller Schätzung (mit Hilfe letzter Linien und homologer Linienpaare) durchgeführt werden, wie dies für die Auswertung geochemischer Reihenuntersuchungen oft zweckmäßig ist.

Das Aufnahmeverfahren gestattet aber gleicherweise auch eine exakte spektralphotometrische Auswertung, bei der die Bezugslinie In 3256,09 zu den in Tabelle 2 angeführten Spektrallinien der Zusatzelemente in Relation gesetzt wird. Das Auswerten im Bereich geringer Intensitäten macht meist eine Untergrundkorrektur für Bezugs- und Zusatzelement erforderlich. Als Beispiel sind in Abb. 3 Eichkurven für Ge, Cu, Hg und Tl dargestellt.

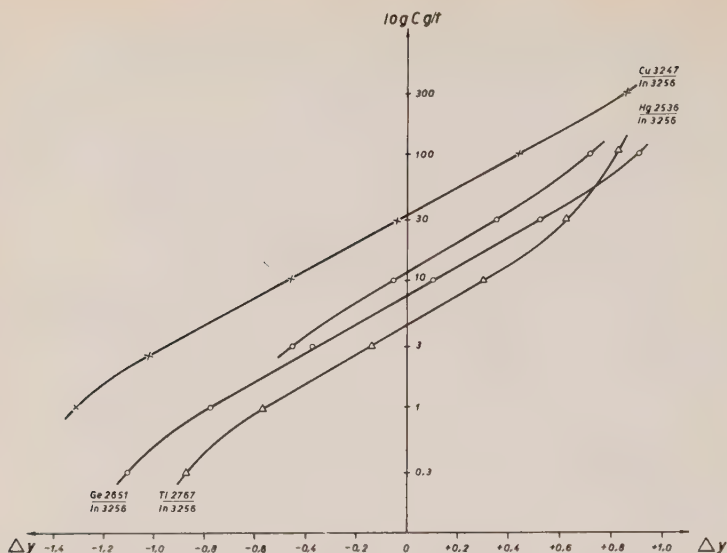


Abb. 3. Eichkurven für Cu, Hg, Ge und Tl unter Verwendung von In als Bezugselement bei der Doppelbogenanalyse von Graphiten

Abb. 4 zeigt einen Ausschnitt von Eichspektren im Wellenlängenbereich von 2960 bis 2740 Å, in dem die starken Spektrallinienintensitäten für Ga, Sn, Pb und Tl bei geringen Gehalten (3 bis 100 ppm) zum Ausdruck kommen.



Abb. 4. Eichspektren. Wellenlängenbereich 2960 bis 2740 Å  
(Die Konzentrationen der Zusatzelemente, in ppm ausgedrückt, sind in Klammern gesetzt)

Studien zur Abhängigkeit der Eichkurven von der Matrix ergaben für eine Zusammensetzung der Eichmischung von 18%  $\text{SiO}_2$ , 9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

1,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,5%  $\text{K}_2\text{O}$  und 70% C (Ringsdorff RW I) keine nennenswerten Verschiebungen im Verlauf der Eichkurven.

### Nachweisempfindlichkeit und Reproduzierbarkeit

Die Nachweisempfindlichkeiten der beschriebenen Doppelbogenmethode sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Sie entsprechen für die meisten Elemente durchaus den aus der Literatur für ähnliche Aufnahmeverfahren bekannten Resultaten.

Tabelle 2. Nachweisgrenzen der Doppelbogenmethode

| Element | Nachweislinie | Anregungspotential<br>eV | Nachweisgrenze<br>(rel. Empfindlichkeit) g/t (ppm) | Nachweisgrenzen<br>aus der Literatur<br>g/t (ppm) |
|---------|---------------|--------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Ag      | 3280,68       | 3,78                     | 0,03                                               |                                                   |
| As      | 2349,84       | —                        | 10                                                 |                                                   |
| As      | 2780,20       | —                        | 30                                                 |                                                   |
| Bi      | 3067,72       | 4,04                     | 0,1                                                | 0,03                                              |
| Cd      | 3261,06       | 3,80                     | 3                                                  | 0,1                                               |
| Cu      | 3247,54       | 3,82                     | 0,03                                               |                                                   |
| Ga      | 2943,64       | 4,29                     | 0,3                                                |                                                   |
| Ge      | 2651,18       | —                        | 0,1                                                | 0,03                                              |
| Hg      | 2536,52       | 4,88                     | 1 (0,1)                                            | 0,1                                               |
| In      | 3256,09       | 4,1                      | 0,3                                                | 0,03                                              |
|         |               |                          |                                                    | In 4511/0,02                                      |
| Mo      | 3170,35       | 3,91                     | 0,1                                                |                                                   |
| Pb      | 2833,07       | 4,4                      | 0,1                                                | 0,5                                               |
| Sb      | 2598,06       | 5,98                     | 3                                                  | 0,3                                               |
| Sn      | 2839,99       | 4,78                     | 0,3                                                |                                                   |
| Tl      | 2767,87       | 4,44                     | 0,3                                                | 0,03                                              |
|         |               |                          |                                                    | Tl 5350/0,05                                      |
| V       | 3185,40       | 3,96                     | 0,3                                                |                                                   |
| Zn      | 2138,56       | 5,80                     | 0,1                                                |                                                   |
| Zn      | 3345,02       | 7,78                     | 20                                                 | 1                                                 |

Bemerkung: Störlinien zu

1. As 2349,84:  $\text{SiO}$  2349 ist meist ohne Einfluß, da Si nur schwach angeregt wird.

2. As 2780,20: Mg 2779,83 kann stören.

3. Bi 3067,72: Fe 3067,24 und 3067,94 setzen die Nachweisgrenzen bisweilen auf 1 ppm herab. Die Fe-Gehalte sind meist so gering, daß der Nachweis von Mo 3170,35 durch Fe 3170,3, von Sb 2598,06 durch Fe 2498,03 und von Tl 2767,97 durch Fe 2767,52 nicht gestört wird.

Hg 2536,52 kann bei herabgesetzter Belichtungszeit (30 bis 50 Sekunden) mit einer Nachweisgrenze bis zu 0,1 ppm festgestellt werden.

Die nach der Gaußschen Fehlerrechnung bestimmte Reproduzierbarkeit von sechs Aufnahmen dient als Grundlage für die Bewertung der

Leistungsfähigkeit der angeführten Methode. Die erreichten Reproduzierbarkeiten mit dem beschriebenen Analysenverfahren sind aus Tabelle 3 zu ersehen.

Tabelle 3. Mittlerer Fehler der Intensitätswerte von Bezugs- zu Analysenlinien (Bezugslinie In 3256,09) für sechs Spektralaufnahmen einer Einzelprobe

| Zusatzelement | Linie   | Gehalt des<br>Zusatzelementes % | Reproduzierbarkeit % |
|---------------|---------|---------------------------------|----------------------|
| Ga            | 2943,64 | 0,003                           | ± 2                  |
| Pb            | 2833,07 | 0,01                            | ± 4                  |
| Tl            | 2767,87 | 0,003                           | ± 4                  |
| Cd            | 3261,06 | 0,003                           | ± 7                  |
| Ge            | 2651,18 | 0,003                           | ± 7                  |
| Ag            | 3280,68 | 0,01                            | ± 8                  |
| Cu            | 3247,54 | 0,01                            | ± 8                  |
| Mo            | 3170,35 | 0,01                            | ± 9                  |
| V             | 3185,40 | 0,01                            | ± 10                 |
| Sn            | 2839,99 | 0,003                           | ± 10                 |
| Sb            | 2598,06 | 0,003                           | ± 11                 |
| Bi            | 3067,72 | 0,003                           | ± 12                 |
| As            | 2349,84 | 0,003                           | ± 15                 |
| Hg            | 2536,73 | 0,003                           | ± 15                 |
| Zn            | 3345,02 | 0,01                            | ± 16                 |

Die Reproduzierbarkeiten der leichtestflüchtigen Elemente Zn, Hg und As sind mit Ausnahme des Cd am schlechtesten; dies ist zweifellos durch die Wahl des relativ schwerflüchtigen Elementes Indium als Bezugselement bedingt (s. auch Fahrtdiagramme!). Am günstigsten verhalten sich das dem In verwandte Ga und die übrigen Elemente der schwerflüchtigen Gruppe. Aber auch Pb und Tl weisen gute Reproduzierbarkeiten auf.

Diese Ergebnisse der Doppelbogenanalyse wurden durch Untersuchung der Aschen auf einige der erwähnten Elemente mit Hilfe der üblichen Kohlebogenmethode kontrolliert und in befriedigender Übereinstimmung befunden.

Für die Analyse der Graphitaschen wurde eine sonst für schwerflüchtige Elemente gebräuchliche Methode eingesetzt.

Probenvorbereitung: Veraschung der Graphite bei 1000° C. Mischung mit zwei Teilen Kohlenpulver (Ringsdorff RW II) und einem Teil Asche. Interner Standard: 0,066% Pd als PdCl<sub>2</sub>.

Spektrograph: Wie oben.

Elektroden: Ringsdorff-Spektralkohle RW I. Trägerelektrode Form 3. Gegenelektrode konisch abgeschragt.

|                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Anregung:             | Gleichstromdauerbogen 120 V, 7 A Brennstromstärke. Belichtungszeit 120 Sekunden 7 A, weitere 60 Sekunden bei 10 A (insgesamt 180 Sekunden), Trägerelektrode anodisch geschaltet. Elektrodenabstand 3 mm.                                                                       |
| Optische Bedingungen: | Zwischenabbildung 2900 Å, Zwischenblende 3,2, Zwischenfilter 30%, Ausblendung des Bogenmittelteiles.                                                                                                                                                                           |
| Spalt:                | 12 $\mu$ .                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Photoplatte:          | Wie oben.                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Eichmischung:         | Matrix der Testaschen: 63% SiO <sub>2</sub> , 22% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4% CaO, je 2% MgO, K <sub>2</sub> O und Na <sub>2</sub> O. Bei 1100° gesintert. Zusatzelemente als Oxyde in Verdünnungsstufen 1, 3, 10, ..., 10000 ppm. |
| Auswertung:           | Photometrisch mit Untergrundkorrektur beider Linien. Pd 3242,70/Pb 2833,1/Cu 3247,5/Sn 2839,99/Ga 2943,6.                                                                                                                                                                      |

So ergab z. B. die Analyse der Graphitprobe Nr. 19, Kaisersberg IV/7/K, die in Tabelle 4 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 4. Vergleich zweier spektrographischer Methoden (Kohlebogen und Doppelbogen) für Probe Nr. 19, Kaisersberg IV/7/K

Die Werte sind auf den Graphit bezogen

| Element | Doppelbogen,<br>geschätzt ppm | Doppelbogen,<br>photometriert ppm | Kohlebogen,<br>photometriert ppm |
|---------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Ga      | 3                             | 3,1                               | 2,8                              |
| Cu      | 15                            | 24,1                              | 21,0                             |
| Pb      | 20                            | 26                                | 26,6                             |
| Sn      | 1                             | 0,8                               | 1                                |

### Analyse von Kohlengesteinen

Die oben angeführte Methode kann auch unter denselben Bedingungen für die Spurenanalyse in Anthraziten und Steinkohlen Verwendung finden, die arm an flüchtigen Bestandteilen sind. Sonst ist es zweckmäßig, die Kohlen bei 300° C zu verschwelen und den Rückstand im Doppelbogen zu untersuchen. Als Matrix der Eichmischung wurde 50% C (Spektralkohle RW I) und 50% Testasche aus spektralreinen Oxyden (s. oben!) angesetzt. Der Abbrand der Kohlen ist unruhiger als der der Graphite (Unterschied: Graphit-Kohlenstoff!). Die Asche der Kohlen schmilzt unter Regulusbildung auf. Es ist daher vorteilhaft, die Probe 1 : 1 mit Spektralkohlenpulver (Ringsdorf RW I) zu verdünnen. Die Reproduzier-

barkeit der Analysenergebnisse ist herabgesetzt, genügt jedoch den Forderungen einer Übersichtsanalyse. Bei photometrischer Auswertung beträgt die Reproduzierbarkeit für sechs Spektralaufnahmen einer Einzelprobe im ungünstigsten Fall  $\pm 30\%$ .

### Zusammenfassung

Die emissionsspektrographische Doppelbogenanalyse von *L. H. Ahrens* wurde in modifizierter Form auf die Spurenanalyse leichtflüchtiger Grundstoffe in Graphit- und Kohlengesteinen As, Ag, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, Hg, Mo, Pb, Sn, Tl und Zn mit gutem Erfolg angewandt. Dazu wurde für die Verwendung des Mikrographittiegels nach *Ahrens* ein geeigneter Halter konstruiert. Die gepulverten Graphitproben wurden außer mit Lithiumcarbonat noch mit Ammoniumsulfat vermischt. Zur kathodischen Anregung diente ein Gleichstromdauerbogen von 120 V und 7 bis 10 A Brennstromstärke. Bei 0,4 g Probemenge wurden relative Nachweisgrenzen von 0,03 bis 20 ppm erreicht.

Die Auswertung wurde photometrisch mit Untergrundkorrektur vorgenommen. Die Reproduzierbarkeiten der Einzelaufnahmen liegen zwischen  $\pm 2$  bis 16%. Die Anwendung eines ähnlichen Aufnahmeverfahrens für Kohlen wurde versucht. Vergleiche mit normalen Bogenaufnahmen ergaben befriedigende Übereinstimmung.

### Summary

The emission spectrographic double arc analysis of *L. H. Ahrens* has been satisfactorily applied in modified form to the trace analysis of readily volatile elements in graphitic and carbonaceous rocks: As, Ag, Si, Cd, Cu, Ga, Ge, Hg, Mo, Pb, Sn, Tl, Zn. For this purpose, a suitable holder was constructed for the use of the micro graphite crucible after *Ahrens*. The pulverized graphite samples were mixed not only with lithium carbonate, but also with ammonium sulfate. A direct current permanent arc of 110 V and 7 to 10 burning current strength is used for the cathode excitation. When samples of 0.4 g are used, the relative detection limits are 0.3 to 20 ppm. The evaluation was made photometrically with background correction. The reproducibility of the individual exposures were between  $\pm 2$ –16%. The application of a similar absorption process for coals was tried. Comparisons with normal arc pictures gave satisfactory agreement.

### Résumé

La méthode d'analyse par émission spectrographique dans un arc double de *L. H. Ahrens* a été utilisée avec succès, dans une forme modifiée, pour l'analyse de traces des constituants volatils du graphite et des charbons: As, Ag, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, Hg, Mo, Pb, Sn, Tl et Zn. A cette fin, un support approprié a dû être construit pour l'emploi du microcreuset de graphite d'*Ahrens*. La prise d'essai pulvérisée de graphite a été mélangée non seulement avec du carbonate de lithium mais également avec du sulfate d'ammonium. Pour la détermination cathodique on a utilisé un arc permanent à courant

continu fonctionnant sous 110 V et une intensité de 7 à 10 A. Pour des prises d'essai de 0,4 g on a atteint des limites relatives d'identification de 0,03 à 20 ppm. La mesure a été effectuée par photométrie en tenant compte d'une correction de fond. La reproductibilité de chacun des clichés isolés est comprise en  $\pm 2$  à 16%. L'emploi de clichés semblables a été étudié pour le cas des charbons. La comparaison à des clichés d'arc normaux a montré une concordance satisfaisante.

### Literatur

<sup>1</sup> *L. H. Ahrens*, Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates. London: 1954.

<sup>2</sup> *R. Böse*, Neues Jahrbuch Min. Geol. **70** A, 467 (1936).

<sup>3</sup> *F. Hegemann* und *A. Schöntag*, Z. wiss. Photographie **48**, 169 (1953).

<sup>4</sup> *E. Preuß*, Z. angew. Mineralogie **3**, 8 (1940).

<sup>5</sup> *H. Rose* und *R. Böse*, Naturwiss. **23**, 354 (1935).

<sup>6</sup> *A. N. Saidel*, *W. K. Prokofjew* und *S. M. Raiski*, Spektraltabellen. Berlin: 1955.

<sup>7</sup> *D. M. Shaw*, Geochim. Cosmochim. Acta **2**, 118, 185 (1952).

<sup>8</sup> *D. M. Shaw*, *O. J. Joensuu* und *L. H. Ahrens*, Spectrochim. Acta **4**, 233 (1950).

<sup>9</sup> *K. H. Wedepohl*, Geochim. Cosmochim. Acta **3**, 93 (1953).

<sup>10</sup> *K. H. Wedepohl*, Geochim. Cosmochim. Acta **10**, 69 (1956).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der  
Universität Graz

## Ein Mikrophotometer für kolorimetrische Titrations\*

Von

A. Holasek, H. Lieb und K. Winsauer

Mit 4 Abbildungen

*(Eingegangen am 5. Dezember 1958)*

Die Erkennung des Endpunktes bei Titrations unter Anwendung von Farbindikatoren bereitet oft Schwierigkeiten, wenn die Titration in kleinen Volumina (0,5 bis 2 ml) erfolgt, bzw. der Endpunkt schleppend oder für das Auge schwer erkennbar ist. Es wurde daher eine einfache Anordnung zur photometrischen Erfassung des Farbumschlags entwickelt.

Der kleine Apparat eignet sich nicht nur für Neutralisationsanalysen, sondern auch für komplexometrische, oxydimetrische und Fällungstitrations. Nach Betätigung eines Schalters kann das Gerät auch für die üblichen kolorimetrischen Analysen verwendet werden.

Bei der Titration wird man im allgemeinen eine höhere Empfindlichkeit vorziehen. Mit Hilfe einer Brückenschaltung im Stromkreis der Photozelle ist es nämlich möglich, den Nullpunkt auf einen beliebigen Punkt der Skala bzw. in bestimmten Grenzen auch außerhalb der Skala zu legen. Auf diese Art wird gleichzeitig die Empfindlichkeit der Meßeinrichtung auf das Doppelte und eventuell sogar auf das Mehrfache erhöht. Der Aufbau des Gerätes und seine optische Anordnung ist in der Abb. 1, seine Schaltung in der Abb. 2 dargestellt.

Das Gerät wird mit Hilfe einer Klammer an einem Stativ befestigt. Als Lichtquelle wird eine in der medizinischen Gerätetechnik übliche Laryngoskopiellampe mit aufsteckbarem Miniaturkondensor verwendet. Da während der Titration magnetisch gerührt wird, benützt man zylindrische Küvetten. Diese haben eine Schichtdicke von 6 bzw. 12 mm und ein Fassungsvermögen von 0,5 bzw. 2,5 ml. Als Farbfilter dienen Schott-

---

\* Herrn Prof. Dr. *Rudolf Rigler*, Vorstand des Physiologischen Institutes der Universität Graz, zum 60. Geburtstag gewidmet.

filter mit einem Durchmesser von 6 mm. Infolge der gedrängten Bauweise können nur vier Filter eingebaut werden.

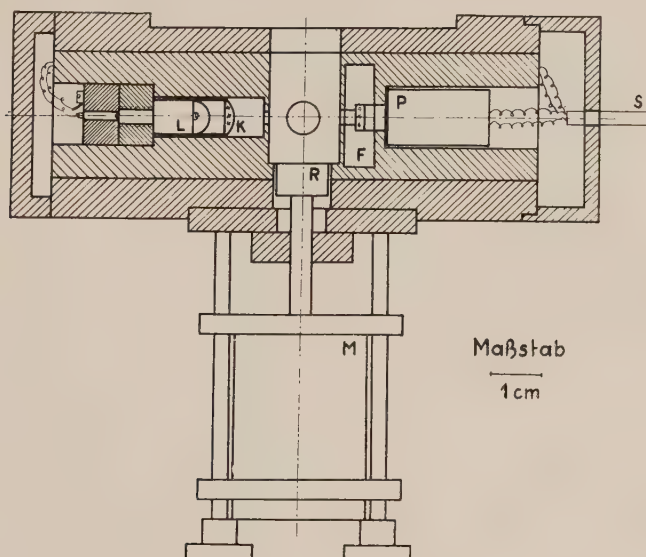


Abb. 1. Aufbau des Gerätes. *M* Rührmotor, *R* Rührmagnet, *F* Filterscheibe, *L* Punktlatpe, *K* Miniaturkondensor, *S* Anschlußkabel zum Schaltkasten, *P* Photozelle

Die Lichtmessung erfolgt mit einer in einem evakuierten Glaskolben eingeschmolzenen Cadmiumsulfidzelle in Liliputausführung\*. Ihre Empfindlichkeit liegt wesentlich höher als die der üblichen Photo-Elemente bzw. Hochvakuumzellen. Die Linearität ist bei der hier geforderten apparativen Genauigkeit von etwa 1% in der benützten Schaltung vollkommen ausreichend.

Das Rühren erfolgt mit einem eingebauten kleinen Motor, der in vertikaler Richtung mit dem Rührmagneten verschoben werden kann und so auch zum Herausheben der Küvetten dient.

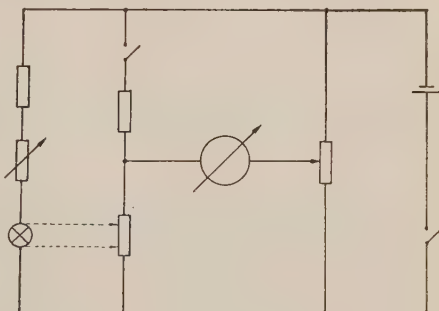


Abb. 2. Schaltschema

Der Küvettenraum hat im rechten Winkel zur optischen Achse eine zweite verschließbare Bohrung, um auch ultraviolette Licht in

\* PTW, Wiesbaden, Prof. Dr. Heimann.

die Küvette einstrahlen zu können. Daher ist es möglich, auch Titrationen mit Fluoreszenzindikatoren durchzuführen.

Das kleine Photometer eignet sich also vor allem für Analysen, bei denen es auf eine empfindliche Feststellung der relativen Änderung der Lichtdurchlässigkeit ankommt. Zwei Beispiele sollen dies demonstrieren. Das erste Beispiel ist eine Titration und das zweite eine Fermentreaktion.

Murexid hat sich als Indikator bei der Titration mit Maßlösungen geringer Konzentration infolge des nicht sehr deutlichen Umschlages

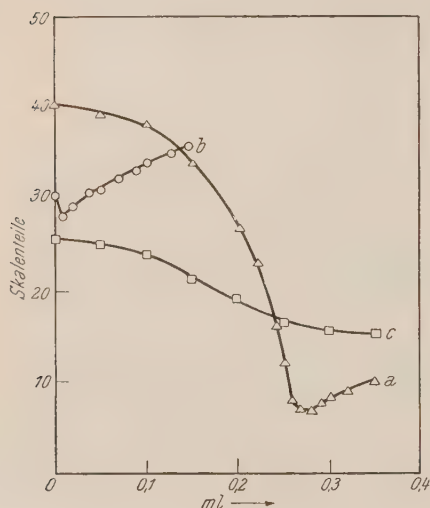


Abb. 3.  
Titration von Calciumionen gegen Murexid

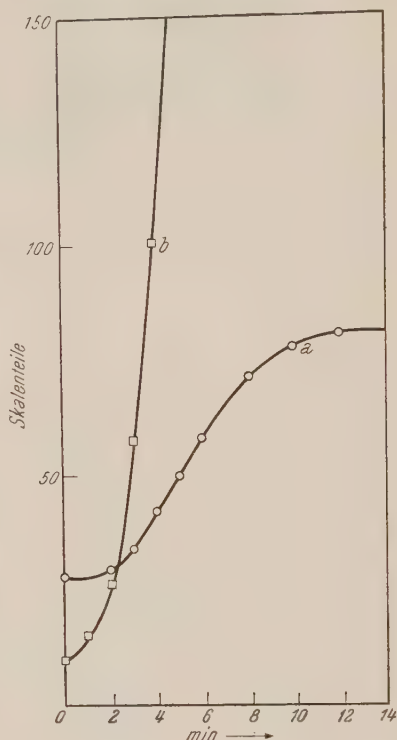


Abb. 4. Abnahme der Trübung einer Fettemulsion durch Lipase

von Orangerot nach Violetrot nicht gut bewährt. Schon bei der Titration mit 0,01-m Lösungen ist es manchmal notwendig, mit einer austitrierten Lösung zu vergleichen. Die Kurve *a* der Abb. 3 zeigt den Verlauf einer Titration von Calciumionen in einem Volumen von etwa 1,5 ml mit einer 0,001-m Lösung von Äthylendiamintetraacetat gegen Murexid. Das Gerät ist auf große Empfindlichkeit geschaltet; es wird das Gelbfilter verwendet. Man erkennt die sehr schleppende Änderung der Farbe während der Titration und den scharfen Endpunkt. Die Kurve *b* stellt die Titration des Blindwertes unter den gleichen Bedingungen dar. Der Verlauf der Farbänderung bei der Titration von Calciumionen unter den

gleichen Bedingungen ist äußerst unscharf, wenn das Gerät als Kolorimeter geschaltet ist (Kurve *c*).

Das zweite Beispiel zeigt die Abnahme der Trübung einer Fett-emulsion unter dem Einfluß von Lipase. Das Gesamtvolumen beträgt 0,6 ml. Wenn das Gerät als Kolorimeter geschaltet ist, findet man den typischen Verlauf einer Gleichgewichtsreaktion (*a*). Wiederholt man die gleiche Reaktion und schaltet das Gerät auf größte Empfindlichkeit ein, so ist der Zeiger bereits nach weniger als 4 Minuten am anderen Ende der Skala (*b*). Bringt man ihn rasch auf Null zurück, ohne die Empfindlichkeit zu verändern, so kann man die Reaktion weiter verfolgen. Die Vorteile, die sich bei der Bestimmung kleinster Mengen Ferment mit diesem Gerät ergeben, liegen auf der Hand. Die Werte sind selbstverständlich reproduzierbar, wenn die Empfindlichkeit nicht verändert wird. Es genügt die Einstellung des Zeigers auf eine Vergleichslösung, z. B. auf eine Standardfarbe oder -trübung.

Auch als Kolorimeter kann das Gerät verwendet werden, allerdings nur in dem durch die beschränkte Anzahl von Farbfiltern gegebenen Rahmen. Die Streuung der Meßpunkte bei der Bestimmung eines Farbstoffes werden hauptsächlich durch Unregelmäßigkeiten der Rundküvetten hervorgerufen.

Die Konstruktion und Herstellung des Gerätes erfolgten in der physikalisch-technischen Werkstätte der Firma Dr. O. Trenner, Baden bei Wien.

### Zusammenfassung

Es wird ein Mikrophotometer beschrieben, mit dem man in Flüssigkeitsmengen von 0,5 bis 2,5 ml kolorimetrische und nephelometrische Titrationen durchführen kann.

### Summary

A microphotometer is described with which it is possible to conduct colorimetric and nephelometric titrations in 0.5 to 2.5 ml of liquids.

### Résumé

Description d'un microphotomètre permettant d'effectuer des titrages colorimétriques et néphélométriques sur des volumes de liquide de 0,5 à 2,5 ml.

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin der Universität Erlangen

## **Ein Vakuumsublimationsgerät zur Trennung und Reinigung kleiner Substanzmengen\***

Von

**Georg Schmidt**

Mit 6 Abbildungen

*(Eingegangen am 3. Dezember 1958)*

Wenn auch seit mehr als 100 Jahren Mikrosublimationen mit den verschiedensten Apparaten durchgeführt werden, so ist trotzdem die Weiterentwicklung dieser Technik noch im Gange. In der Mikrochemie gibt es viele Anwendungsmöglichkeiten für die Sublimation als Reinigungs- und Trennverfahren, doch werden sie nicht ausgeschöpft. Nicht nur für die Toxikologie gilt auch heute noch, was *Kaiser*<sup>1</sup> bereits 1932 ausgesprochen hat, daß dieses Verfahren noch zu wenig bekannt ist. *Matz*<sup>2</sup> hat 1958 darauf verwiesen, daß sich die Sublimationstechnik von allen Verfahren in den letzten Jahrzehnten am langsamsten entwickelt hat. Er nennt eine Reihe von Vorteilen bei der Anwendung der Sublimation im technischen Bereich.

In der Mikrochemie ist die Sublimation überall dort von Vorteil, wo Substanzen in kristalliner Form gewonnen werden sollen, um sie von Ballaststoffen zu trennen oder um die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Zustandsform für die Identifizierung heranzuziehen. Seit den Arbeiten von *Kofler*<sup>3</sup> und seiner Schule sind Mikrosublimationsverfahren vor allem in der Pharmazie und Toxikologie mehr und mehr in Gebrauch gekommen.

Auf der Suche nach einem Gerät zur fraktionierten Mikrosublimation im Vakuum sind wir auf den Temperaturgradienten von *M. Behrens* und *A. Fischer*<sup>4</sup> gestoßen. In Vereinfachung des Prinzips von *Behrens*<sup>4</sup> haben

---

\* Teilweise vorgetragen am 7. Februar 1957 vor dem Ortsverband Nordbayern der Gesellschaft Deutscher Chemiker und am 1. November 1958 vor dem Arbeitskreis Südwestdeutschland der Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker.

wir ein Gerät entwickelt, das sich für Routineuntersuchungen bei der toxikologischen Mikroanalyse eignet und seit 4 Jahren bewährt hat. Man kann damit kleine Substanzmengen durch Vakuumsublimation in einem Arbeitsgang trennen und die Substanzfraktionen bequem quantitativ zurückgewinnen. Das Gerät ist einfach und zeitsparend zu handhaben.

Ausführliche, mit Abbildungen der verschiedenen Geräte versehene Darstellungen der Entwicklung der Mikrosublimationsverfahren finden sich bei *Kempf*<sup>5</sup>, *Lieb* und *Schöniger*<sup>6</sup>, *Cheronis*<sup>7</sup> und *Hammerschmidt*<sup>8</sup>; hinsichtlich der Sublimation im Fein- und Hochvakuum verweisen wir auf *Jaeckel*<sup>9</sup>. Eine Fraktionierung führten wohl erstmals *Schunk* und *Römer*<sup>10</sup> zur Trennung von Alizarin, Iso- und Flavopurin durch. Mit Geräten, die nach dem Prinzip des Apparates von *Kofler* und *Hilbeck*<sup>11</sup> arbeiten, lassen sich Fraktionierungen durchführen, erfordern jedoch einen ziemlichen Arbeits- und Zeitaufwand, wenn man quantitative Ergebnisse erzielen will. Teilweise wurden auch schon bei Objektträgersublimationen, besonders aber bei Vakuumsublimationsgeräten<sup>12</sup> gekühlte Rezipienten angewandt. Diese verbessern zwar die Ausbeute, erschweren aber die Fraktionierung. Der viel verwendete Vakuumsublimationsapparat nach *Eder*<sup>13</sup> hat den Nachteil, daß das Wechseln der Rezipienten bei Fraktionierungen störend ist, weil immer wieder von neuem evakuiert werden muß. Ähnliches gilt auch für das Gerät nach *Kofler* und *Dernbach*<sup>14</sup>. Nennenswerte Verluste sind hierbei unvermeidlich, besonders bei stark vermindertem Druck.

Eine Fraktionierung durch angedeutete Temperaturgradienten ermöglichen bereits Apparaturen nach dem Heizblockprinzip von *Rosenthaler*<sup>15</sup>, *Pregl*<sup>16</sup>, *Gettler*, *Umberger* und *Goldbaum*<sup>17</sup> sowie *Flaschenträger* und Mitarb.<sup>18</sup>. Die senkrechte Anordnung hat dabei den Nachteil, daß Substanzen bei der Umbildung von Kristallen („Umspringen“ von Kristallen während der Substanzablagerung wird oft beobachtet) in den Heizraum zurückfallen können, weshalb die horizontale oder schräge Arbeitsweise zu bevorzugen ist. *Behrens* und *Fischer*<sup>3</sup> stellten durch einfache Umwicklung eines Glasrohres mit elektrisch heizbarem Widerstandsdraht einen möglichst linearen Temperaturgradienten her und sublimierten waagrecht unter verschiedenen Bedingungen. Entweder wurde das Sublimationsrohr zuerst eingeführt und dann allmählich angeheizt, wodurch die Sublimatfraktionen schließlich eine Endposition erreichten und eine gute Trennwirkung erzielt wurde, oder sie führten das Sublimationsrohr in den bereits angeheizten Temperaturgradienten mit Hilfe eines Uhrwerkes langsam ein. Auch das sofortige Sublimieren im bereits angeheizten Temperaturgradienten erwies sich als brauchbar. Diese Methode gestattet, ähnlich wie die von *Flaschenträger* und Mitarb.<sup>18</sup> erst kürzlich angegebene, eine Fraktionierung bei zahlreichen Substanzen, die sich in ihrer Sublimationsgeschwindigkeit unterscheiden. Schwierigkeiten bereitet lediglich das Herausholen der Kristallisate aus dem Rohr. *Behrens* und *Fischer* führten dies ebenso wie *Flaschenträger* und Mitarb. durch Anritzen und Absprengen des Rohres durch. Glassplitterung läßt sich hierbei nicht ganz vermeiden. Dann muß die Substanz mechanisch oder nach Auflösung aus den Rohrstücken entfernt werden. Zur Vereinfachung haben *Flaschenträger* und Mitarb. teilweise mit einem Sublimationsrohr gearbeitet, das aus vier durch Schliffe verbundenen Teilen bestand. Die Herstellung hochvakuumdichter Schliffe erwies sich jedoch als schwierig, so daß später ein einfaches Weichglasrohr vorgezogen und nach der Fraktionierung zerschnitten

wurde. *Askew* und Mitarb.<sup>19</sup>, die ein ähnliches Temperaturgradientenprinzip wie *Behrens* und *Fischer* für die Fraktionierung von Destillaten aus Ergosterinbestrahlungsprodukten im Kathodenstrahlvakuum anwendeten, benützten ein 1,5 m langes Eisenrohr von etwa 35 oder 55 mm Durchmesser, das sie mit Asbest umwickelten und mit elektrischem Widerstandsdraht beheizen, so daß ein Temperaturgradient zwischen 140 und 120° von einem zum anderen Ende entstand. In das Eisenrohr wurden einzelne Glasrohrstücke lückenlos eingeführt, auf deren Innenwänden sich die Destillatfraktionen niederschlugen, so daß sie später bequem entnommen werden konnten.

Da die Schwierigkeit der Wiedergewinnung von Sublimaten in kristallisiertem Zustand bei der Verwendung von Sublimationsrohren

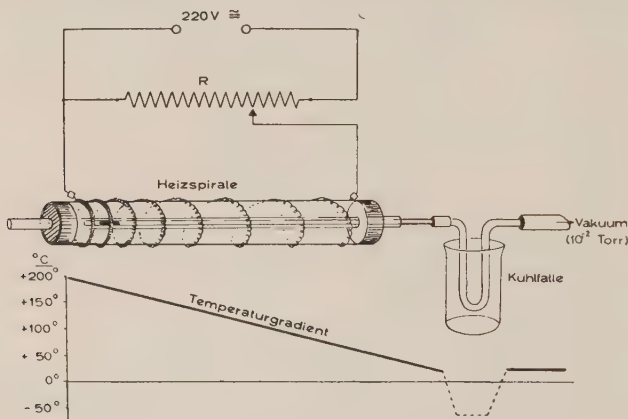


Abb. 1. Schema und Schaltung des Sublimationsgerätes

aus Glas nicht ganz ausgeschaltet werden konnte, haben wir das Sublimationsrohr mit einer hitzebeständigen Kunststoff-Folie ausgekleidet und im übrigen ein Gerät nach dem Prinzip von *Behrens* und *Fischer* verwendet. Die Auskleidung mit einer hitzebeständigen Folie wurde bereits von *Gettler*, *Umberger* und *Goldbaum*<sup>17</sup> durchgeführt, wobei diese allerdings vertikal sublimierten und eine Folie amerikanischer Herkunft spiralförmig einlegten.

### Beschreibung des Gerätes

Unter Anwendung des Prinzips des Temperaturgradienten nach *Askew* und Mitarb. sowie nach *Behrens* und *Fischer* wurde folgende Apparatur (schematische Darstellung Abb. 1) hergestellt:

Ein Glasrohr (Wicklungsrohr) von etwa 45 cm Länge und 2,5 cm Weite trägt die Heizspirale von 100 W Leistungsaufnahme. Darin wird ein 8 bis 9 mm weites Führungsrohr aus Glas zentral gelagert (Abb. 2), in das das Vakuumrohr mit 3 bis 4 mm lichter Weite (aus Weichglas) eingeführt wird. Das Sublimationsrohr (Vakuumrohr) ist mit einer

Kunststoff-Folie ausgekleidet. Das Ganze umgibt ein Mantelrohr von etwa 5 cm Durchmesser, das Außenluftbewegungen und damit Temperaturschwankungen möglichst abschirmen soll. Mantelrohr, Wicklungsrohr und Führungsrohr sind aus Jenaer Glas hergestellt und müssen gut getempert sein. In das Heizrohr und das Mantelrohr sind je 3 Reihen dicht stehender Luftlöcher eingeblasen, die eine Konvektion der unterschiedlich erwärmten Luft in dem Gerät in horizontaler Richtung unterbinden und in vertikaler Richtung verstärken sollen. Da die Rohre durchsichtig sind, kann während der Sublimation das Auftreten von Substanzzonen gut verfolgt werden. Das Gerät ist auf einem Fuß horizontal gelagert. In dem Gehäuse sind ein Regelwiderstand sowie Stromzuleitungen, Schalter und Sicherung eingebaut (Abb. 3)\*. Eine lineare Skala ermöglicht bei bestimmter Stromstärke die Eichung des Temperaturgradienten zwischen Spitzentemperaturen von 200 bis über 350° C.

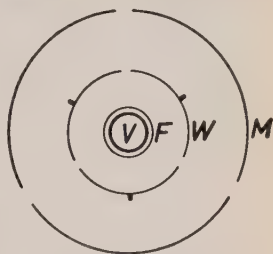


Abb. 2. Querschnitt durch das Gerät

$V$  = Vakuumrohr mit Folie,  
 $F$  = Führungsrohr,  
 $W$  = Wicklungsrohr,  
 $M$  = Mantelrohr

### Arbeitsweise

Wir arbeiten meistens mit einem Druck von 1 bis 0,01 mm Hg. Für manche Substanzen genügt auch Wasserstrahlpumpenvakuum<sup>20</sup>. Die

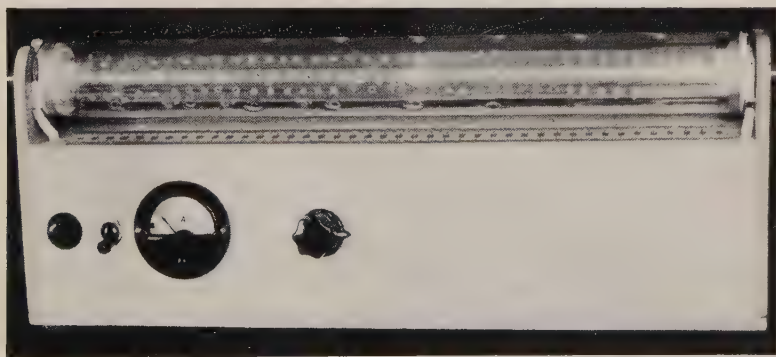


Abb. 3. Sublimationsgerät

Kühlung des Rohrendes zur Vermeidung von Verlusten leicht flüchtiger Bestandteile des Sublimationsgutes kann durch eine Kühlfalle nach dem in Abb. 1 angedeuteten Prinzip durchgeführt werden, einfacher ist es

\* In dieser Form wird das Gerät von der Firma Willi Günther, Nürnberg, Humboldtstraße 37, hergestellt.

jedoch, auf das herausragende Ende des genügend langen Sublimationsrohres einen Kunststoffbeutel locker aufzulegen, der mit Eiswasser gefüllt ist.

Bei der Verwendung von Kunststoff-Folien besteht die größte Schwierigkeit darin, solche mit genügender Thermostabilität zu bekommen. Bisher haben wir mit der Hostaphanfolie\*\*, einer Polyterephthalsäureesterfolie mit guten mechanischen und chemischen Eigenschaften (siehe Abb. 4, Fp. 245°, Erweichungstemperatur etwa 150°), die besten

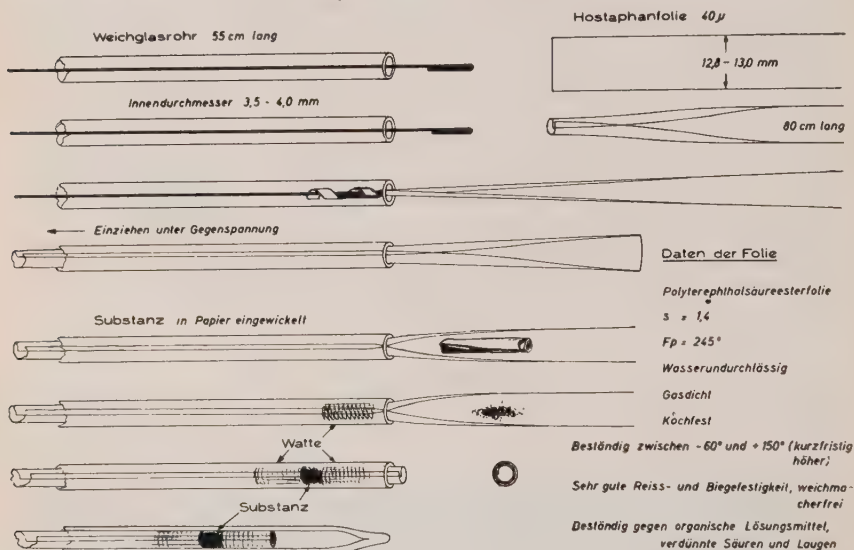


Abb. 4. Einführung der Folie und des Sublimationsgutes

Erfahrungen gemacht. Die Folie kann unbedenklich bei Sublimationen bis 200° in dem von uns verwendeten Gerät benutzt werden, da die mechanische Beanspruchung im Rohr unbedeutend ist und da die Folie erst nach Erreichung des Schmelzpunktes mit der Rohrwand verklebt. Der Gewichtsverlust der Folie nach 10 Minuten Sublimation bei 180° und 0,1 mm Hg beträgt 0,4 mg, das heißt etwa 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Die Folie kann also auch nach dem Sublimieren aus dem Rohr wieder entfernt werden. Dies hat für die Wiedergewinnung der Sublimate in unverändertem Zustand so große Vorteile, daß sich die geringe Mühe des Einlegens der Folie in das Sublimationsrohr durchaus lohnt. Das Einziehen der Folie und das Einbringen des Sublimationsgutes sind bei Übung sehr einfach (siehe Abb. 4). Man führt eine Drahtöse durch das Rohr, an der das Ende eines entsprechend zugeschnittenen Folienstreifens durch mehrfaches Umwickeln

\*\* Firma Kalle, Wiesbaden.

nach Faltung befestigt wird. Dann wird die Folie unter Gegenspannung durch das Rohr gezogen. Die Substanz wird in fein verteilter Form oder bei schmierigem Untersuchungsmaterial (z. B. Extraktückstände aus biologischem Material) auf Seidenpapier aufgestrichen oder neuerdings auf Aluminiumfolie<sup>20</sup> aufgebracht und diese als Hülse eingerollt in die Folie gelegt. Man kann auch Watte verwenden, was sich besonders bei sehr geringfügigen Extraktückständen empfiehlt, die man direkt auf Watte eindampfen kann. Besser sind grobgekörnte Substanzen. z. B. Bimssteinpulver, Kochsalz oder Natriumsulfat. Die Hostaphanfolie mit dem Sublimationsgut wird dann so weit in das Rohr hineingezogen, daß das Rohrende zugeschmolzen werden kann.

Nach Durchführung der Sublimation läßt sich, wie bereits erwähnt, die Folie wieder aus dem Rohr herausziehen, falls die Temperatur von 245° am heißesten Teil des Rohres nicht überschritten wurde. Für die meisten organischen Substanzen genügen Temperaturen unter 200° im Gipfelbereich des Gradienten, wenn ein Vakuum von 0,1 mm Hg erreicht wird. Der große Vorteil der Sublimation auf der Hostaphanfolie besteht nun darin, daß die einzelnen Fraktionen unverändert und quantitativ gewonnen werden können. Hierzu wird an einer beliebigen Stelle, möglichst etwas entfernt von den Sublimaten, das Glasrohr angeritzt und durchbrochen und die Folie dann herausgezogen.

### *Identifizierung der Sublimat*

Für viele Zwecke genügt zur Identifizierung\* der Substanzen die kristalloptische Untersuchung (u. a. *Eder* und *Haas*<sup>13, 21</sup>). Diese ist für die forensische Toxikologie besonders geeignet, da sie praktisch ohne Substanzverluste durchzuführen ist und somit die kostbare Analysesubstanz für weitere Untersuchungen oder für die Vorlage bei Gericht erhalten bleibt<sup>22</sup>. Die kristalloptische Untersuchung wird durch Vakuumsublimation auf die Folie aus folgenden Gründen erleichtert:

Erstens werden unter den Bedingungen des verminderten Druckes meistens die gleichen stabilen Modifikationen einer Substanz erzielt, wobei die Kristallindividuen oft schöner ausgebildet sind als bei anderen Sublimationstechniken. Zweitens trägt die Feinstruktur der Hostaphanfolie, die im konoskopischen Bild der Gitterstruktur eines zweiachsigen Kristalles ähnelt, zur orientierten Aufwachsung der Sublimat und damit zur besseren Erkennung charakteristischer Merkmale bei (über orientierte Abscheidung artfremder Substanzen auf kristallinen Oberflächen vgl. *A. Neuhaus*<sup>23</sup>).

\* *Cheronis*<sup>7</sup> hält für die Identifizierung einer organischen Substanz die Ermittlung zweier physikalischer Konstanten neben einer Farbreaktion für erforderlich.

Schmelzpunktsbestimmungen und weitere mikrochemische Identifizierungsmaßnahmen können mit Substanzproben aus den erhaltenen Fraktionen durchgeführt werden, ohne daß die Kontinuität der Folie und damit die räumliche Anordnung der Sublimationszonen zerstört werden muß.

Falls die Sublimate nicht sofort einer weiteren Verarbeitung unterzogen werden können, ist ihre Aufbewahrung in den meisten Fällen gut möglich. Durch Verschuß des Rohrendes kann man Dauerpräparate herstellen, wenn man davon absieht, daß einige Substanzen auch unter Luftabschluß ihren kristallinen Zustand wechseln. In manchen Fällen tritt bei der Sublimation eine intramolekulare Umlagerung ein: Zum

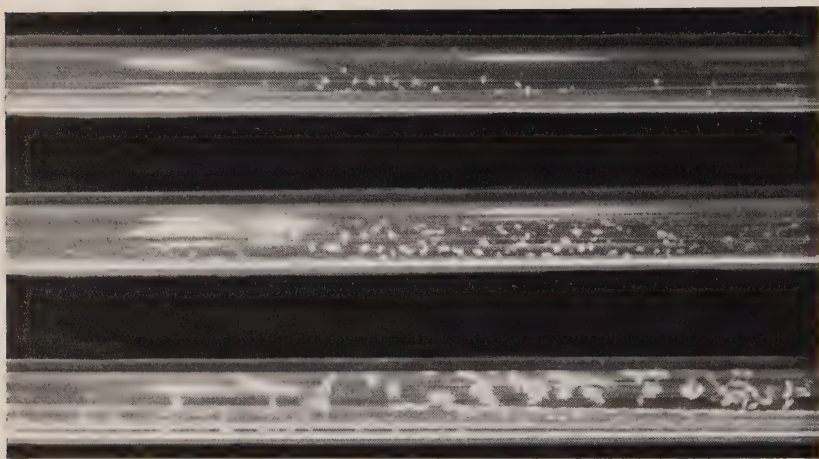


Abb. 5 Sublimation von je 1 mg Veronal + 1 mg Benzoesäure, 2 mg Veronal + 2 mg Benzoesäure und 10 mg Veronal + 10 mg Benzoesäure. Veronalfraktionen (jeweils im unteren Drittel des Rohres)

Beispiel entsteht bei der Vakuumsublimation von Harnstoff neben der Zone der unveränderten Substanz eine solche von Ammoniumcyanat. Dieses bildet sich bei längerer Lagerung aber wieder in Harnstoff zurück. Sowohl der frisch sublimierte Harnstoff wie auch das frisch entstandene Ammoniumcyanat sind in ihrer Kristallform und in den kristalloptischen Eigenschaften sehr charakteristisch und gestatten ohne weiteres die Identifizierung.

Die Bestimmung kristalloptischer Daten kann auf der Folie, soweit es sich um Doppelbrechungsphänomene handelt, nicht durchgeführt werden, da die Folie selbst eine beträchtliche Doppelbrechung infolge ihrer kristalloiden Feinstruktur aufweist. Man muß die Substanz also für bestimmte Untersuchungen von der Folie entfernen. Zahlreiche Mikroreaktionen können jedoch direkt auf der Folie durchgeführt werden.

Unsere bisherigen Erfahrungen mit diesem Gerät erstrecken sich auf mehrere Gebiete der toxikologischen Analytik. Zunächst konnten wir feststellen, daß die Vakuumsublimation kleiner Substanzmengen gute Ausbeuten liefert. Abb. 5 und 6 zeigen die Sublimationszonen von Gemischen aus Veronal und Benzoesäure, wobei je 1, 2 und 10 mg der beiden Substanzen zusammen sublimiert wurden. Jede Substanz hat eine optimale Sublimationsdauer, wenn bestimmte Temperatur- und Druckverhältnisse gegeben sind. Tabelle 1 zeigt den Sublimationsverlauf von Veronal, Harnstoff, Nembutal und Inactin (bei den Barbituraten jeweils die freien Säuren) mit unserem Gerät.

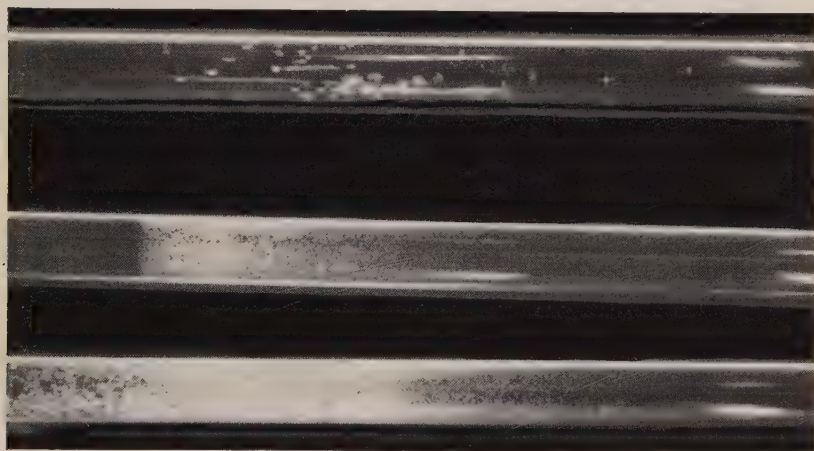


Abb. 6. Benzoesäurefraktionen (im oberen Drittel des Rohres)

Manche Substanzen, die verhältnismäßig langsam sublimieren, können bei Erhöhung der Temperatur oder bei Verminderung des Druckes schneller übergetrieben werden. Wenn die Spitzentemperatur stets knapp unterhalb des Schmelzpunktes bleibt, sind im allgemeinen Zersetzungen nicht zu befürchten. Meistens genügen 10 bis 20 Minuten für die Erzielung einer guten Ausbeute.

In Tabelle 2 sind Ausbeuten zwischen 70 und 90% bei Ausgangsmengen von 10 bis 20 mg und bei einer Sublimationsdauer von durchschnittlich 5 bis 30 Minuten angeführt (*Janus*<sup>24</sup>). Ausnahmen bildeten bei den in der Tabelle genannten 28 Substanzen 4-Acetaminoantipyrin und Coffein. Bei Versuchen zur Feststellung der Erfassungsgrenzen wurde für Gemische von Veronal und Ballaststoffen bei Verreibung der Substanz in Kochsalz eine Nachweisbarkeit von wenigen Mikrogramm gefunden. Je kleiner die Mengen sind, die der Sublimation unter-

Tabelle 1. Optimale Sublimationsdauer bei gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen für verschiedene Substanzen, sowie Ausbeute, Rückstand und Lage der Sublimats im Rohr

| Sublimations-<br>dauer Min. | Sublimations-<br>temperatur<br>°C | %<br>Ausbeute | %<br>Rückstand | Lage des<br>Sublimats cm |
|-----------------------------|-----------------------------------|---------------|----------------|--------------------------|
| <i>Veronal</i>              |                                   |               |                |                          |
| 5                           | 180                               | 50            | 31             | 2 bis 8                  |
| 10                          | 180                               | 56            | 25             | 2 „ 8                    |
| 15                          | 180                               | 82            | —              | 2 „ 12                   |
| 30                          | 180                               | 73            | —              | 2 „ 12                   |
| 60                          | 180                               | 42            | —              | 2 „ 10                   |
| <i>Harnstoff</i>            |                                   |               |                |                          |
| 15                          | 120                               | 1             | 80             | 5 bis 6                  |
| 30                          | 120                               | 5             | 70             | 5 „ 7                    |
| 60                          | 120                               | 61            | 13             | 4,5 „ 8                  |
| 90                          | 120                               | 61            | 10             | 4,5 „ 8                  |
| 150                         | 120                               | 61            | 6              | 4,5 „ 8                  |
| <i>Nembutal</i>             |                                   |               |                |                          |
| 15                          | 120                               | —             | 94             |                          |
| 30                          | 120                               | 8             | 85             | 9 bis 10                 |
| 60                          | 120                               | 54,4          | 30,2           | 9 „ 12                   |
| 120                         | 120                               | 75            | —              | 9 „ 15                   |
| <i>Inactin</i>              |                                   |               |                |                          |
| 5                           | 150                               | 1             | 79             | 3 bis 6                  |
| 15                          | 150                               | 40            | 48             | 3,5 „ 9                  |
| 30                          | 150                               | 82            | —              | 3,5 „ 10                 |
| 60                          | 150                               | 75            | —              | 3,5 „ 12                 |

worfen werden, desto besser ist die Trennung der Fraktionen, desto schneller verläuft die Sublimation, aber desto größer sind die relativen Verluste, wenn die optimale Sublimationszeit überschritten wird.

Die Barbiturate lassen sich alle sublimieren und bilden bei dieser Arbeitsweise leichter Kristalle als sonst<sup>25</sup>. Bei kleinen Substanzfraktionen ist eine Trennung chemisch nahe verwandter Barbiturate möglich, jedoch manchmal durch Mischkristallbildung erschwert<sup>25</sup>. Die Modifikationen der Barbiturate, die bei der von uns angewendeten Vakuumsublimationstechnik entstehen, sind meistens gleichbleibend und eignen sich daher gut für die Röntgenfeinstrukturanalyse, die eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Derivaten der Barbitursäure ermöglichen kann<sup>26</sup>.

Orientiertes Aufwachsen der Kristalle wurde von uns nicht nur bei verschiedenen Barbituraten und Barbituratmischkristallen, sondern auch bei Harnstoffderivaten, wie dem Adalin und Bromural sowie zahlreichen anderen Substanzen beobachtet. Nach Adalinaufnahme wurde im Harn

Tabelle 2. Ausbeuten nach Sublimation im Temperaturgradienten. Bis zur angegebenen Temperatur wurde das Sublimationsgut in den Temperaturgradienten eingeführt

| Substanz                   | Präparation    | Sublimationstemperatur °C | Sublimationsdauer Min. | % Ausbeute             |
|----------------------------|----------------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| Veronal .....              | reine Substanz | 180                       | 15                     | 83,7                   |
| Stadadorm .....            | „ „            | 150                       | 10                     | 87,5                   |
| Nembutal .....             | freie Säure    | 120                       | 120                    | 75,0                   |
| Dial .....                 | reine Substanz | 170                       | 10                     | 84,1                   |
| Noctal .....               | „ „            | 170                       | 10                     | 82,3                   |
| Luminal .....              | „ „            | 170                       | 60                     | 73,5                   |
| Prominal .....             | „ „            | 170                       | 5                      | 76,4                   |
| Evipan .....               | „ „            | 140                       | 10                     | 78,5                   |
| Eunarcon .....             | „ „            | 120                       | 60                     | 70,0                   |
| Pernocton .....            | „ „            | 120                       | 30                     | 72,5                   |
| Phanodorm .....            | „ „            | 160                       | 10                     | 70,3                   |
| Medomin .....              | „ „            | 170                       | 20                     | 74,6                   |
| Dormovit .....             | „ „            | 140                       | 30                     | 81,2                   |
| Secobarbital .....         | freie Säure    | 120                       | 10                     | 72,2                   |
| Butabarbital .....         | „ „            | 160                       | 15                     | 83,3                   |
| Inactin .....              | „ „            | 155                       | 10                     | 87,6                   |
| Trapanal .....             | „ „            | 150                       | 10                     | 87,5                   |
| Baytinal .....             | „ „            | 180                       | 5                      | 86,1                   |
| Latibon .....              | reine Substanz | 180                       | 30                     | 82,5                   |
| Dibutil .....              | „ „            | 180                       | 30                     | 72,0                   |
| Atosil .....               | „ „            | 180                       | 10                     | 77,9                   |
| Megaphen .....             | „ „            | 180                       | 60                     | 80,6                   |
| 4-Aminoantipyrin ..        | „ „            | 120                       | 10                     | 80,9                   |
| 4-Hydroxyantipyrin         | „ „            | 160                       | 10                     | 82,2                   |
| 4-Acetaminoantipyrin ..... | „ „            | 180                       | 30                     | 8,3<br>(Rückst. 83,3)  |
| Optalidon .....            | Tablette       | 180                       | 10                     | 82,8<br>(Rückst. 12,3) |
| Coffein .....              | reine Substanz | 200                       | 10                     | 16,6<br>(Rückst. 74,6) |
| Harnstoff .....            | „ „            | 125                       | 60                     | 68,7<br>(Rückst. 15,4) |

ein Abbauprodukt,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -hydroxybuttersäure, nachgewiesen<sup>27</sup>, das im Vakuumsublimat leicht aufzufinden und kristalloptisch gut zu identifizieren ist, obwohl höchstens einige Prozent der aufgenommenen Adalinmenge in dieser Form zur Ausscheidung gelangen, während unverändertes Adalin im Harn nicht gefunden wird.

Harneigene Substanzen, z. B. Harnstoff, Hippursäure, Benzoesäure, sind im Vakuumsublimat nebeneinander gut zu erkennen. Hippursäure wird bei längerem Erhitzen teilweise in Benzoesäure und Glykokoll gespalten, so daß man nicht selten Hippursäure und Benzoesäure neben-

einander findet. Hier zeigt sich der Vorteil der Sublimationsbeobachtung: Da Hippursäure sehr langsam sublimiert, Benzoessäure hingegen sehr schnell, so ist beim Auftreten von Hippursäure *vor* der Benzoessäure der Schluß zu ziehen, daß zunächst nur Hippursäure vorhanden war und sich erst sekundär Benzoessäure gebildet hat.

Von anderer Seite wird das Gerät bereits mit Erfolg zur Substanztrennung angewendet. In der präparativen Chemie wurden die Syntheseprodukte einiger komplizierter organischer Verbindungen unter anderen von *Sacher*<sup>28</sup> untersucht. Hier war die Material- und Zeitersparnis der Methode von großem Nutzen. Auch im organisch-analytischen Praktikum hat sich die Methode wegen der Einfachheit und der Materialersparnis eingeführt\*.

*Pietschmann*<sup>20</sup> hat Fremdstoffzusätze in Lebensmitteln auf die übliche Weise extraktiv abgetrennt und dann mit unserem Gerät untersucht. Er konnte folgende Substanzen gut nachweisen: Vanillin, Bourbonal, Cumarin, Piperonal, Benzoessäure, Salicylsäure, Saccharin, Nipagin A und M, Nipasol, Sorbinsäure, Dehydracetsäure. Dabei erwies sich bereits die Kristalltracht als so charakteristisch, daß zusammen mit der Schmelzpunkts- und Mischschmelzpunktsbestimmung die Identifizierung möglich war.

Das Gerät hat sich bei uns und in anderen mikrochemischen Laboratorien gut bewährt. So können vor allem stark verunreinigte Extrakte aus biologischem Material in *einem* Arbeitsgang getrennt und gereinigt werden, ohne daß nennenswerte Verluste zu befürchten sind. Auch ist es möglich, papierchromatographisch oder säulenchromatographisch getrennte und vorgereinigte Substanzen mit dieser Methode weiter zu reinigen und zu isolieren. Bei Papierchromatogrammen ist hierzu nur erforderlich, das herausgeschnittene substanzhaltige Papierstück (wenn nötig nach Vorbehandlung mit Säure oder Lauge, um die sublimierende, nicht dissoziierte Form der zu erwartenden Substanz herzustellen) zusammenzurollen und in das Rohr einzubringen. Auch größere Mengen von Ballaststoffen stören nicht, wenn sie die Substanz nicht adsorbieren.

Über weitere eigene Erfahrungen mit dem Gerät in der forensisch-toxikologischen Analyse wird an anderer Stelle berichtet.

Für die Untersuchungen wurde eine Sach- und Personalbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft gewährt. Hierfür sprechen wir unseren besten Dank aus.

### Zusammenfassung

Das beschriebene Vakuumsublimationsgerät ermöglicht die kontinuierliche Fraktionierung mehrerer sublimierbarer Substanzen, die sich in ihrem Sublimationsverhalten unterscheiden, in einem Arbeitsgang.

\* Wir verdanken die persönliche Mitteilung Herrn Prof. Dr. O. Dann, Direktor des Instituts für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Bei den gewählten Apparaturgrößen lassen sich Mengen von wenigen Mikrogramm bis etwa 30 mg verarbeiten.

Durch die Verwendung einer Kunststoff-Folie wird die Wiedergewinnung der Fraktionen aus dem Rohr ohne Veränderung des kristallinen Zustandes ermöglicht und die Identifizierung durch gleichmäßige und reproduzierbare Ausbildung stabiler Modifikationen, teilweise durch orientierte Aufwachsung erleichtert.

### Summary

The described vacuum sublimation device makes possible in a single operation the continuous fractionation of several sublimable substances, which have different sublimation behaviors. With the size of the apparatus chosen here it is possible to deal with amounts from a few micrograms to around 30 mg. If a plastic material film is used, the recovery of the fractions from the tube is possible without alteration of the crystalline state, and the identification through uniform and reproducible development of stable modifications, as well as by oriented growth, is facilitated.

### Résumé

Description d'un appareillage de sublimation sous vide, permettant le fractionnement continu, en une seule opération, de plusieurs substances sublimables, se différenciant par leurs propriétés de sublimation. Les dimensions choisies pour l'appareillage permettent de travailler sur des quantités variant de quelques microgrammes à environ 30 mg. L'emploi d'une feuille d'une matière plastique rend possible l'extraction des fractions du tube et leur récupération sans altération de leur état cristallin; il facilite également l'identification de ces fractions du fait de la formation régulière et reproductible de formes stables et, dans une certaine mesure, de l'orientation de leur croissance.

### Literatur

<sup>1</sup> *H. Kaiser*, Beiträge zum toxikologischen Nachweis wichtiger Barbitursäurederivate unter besonderer Berücksichtigung der Mikrosublimation im Vakuum. Stuttgart: Verlag d. Südd. Apoth.-Ztg. 1932.

<sup>2</sup> *G. Matz*, Chem. Ing. Techn. **30**, 319 (1958).

<sup>3</sup> *L. und A. Kofler*, Thermomikromethoden. 3. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie. 1954.

<sup>4</sup> *M. Behrens und A. Fischer*, Naturwiss. **41**, 13 (1954).

<sup>5</sup> *R. Kempf*, Sublimieren, in: *Houben*, Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Band I/1. Leipzig: Thieme. 1925. S. 663.

<sup>6</sup> *H. Lieb und W. Schöniger*, Präparative Mikromethoden in der organischen Chemie, in: Handbuch der mikrochemischen Methoden, herausgegeben von *F. Hecht und M. K. Zacherl*, Band I, Teil 1. Wien: Springer-Verlag. 1954. S. 71.

<sup>7</sup> *N. D. Cheronis*, Micro and Semimicro Methods, in: Technique of Organic Chemistry, Band VI, herausgegeben von *A. Weinberger*. New York: Interscience. 1954; Mikrochim. Acta [Wien] **1956** 925.

<sup>8</sup> *W. Hammerschmidt*, Sublimation und kristallographische Identifizierung als Mikromethoden zum Nachweis von Arzneimitteln und Giften. Med. Diss. Erlangen. 1958.

<sup>9</sup> R. Jaeckel, Destillation und Sublimation im Fein- und Hochvakuum (einschließlich Gefriertrocknung), in: *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Band I/1. Stuttgart: Thieme. 1958. S. 897.

<sup>10</sup> E. Schunk und H. Roemer, zit. R. Kempf<sup>5</sup>.

<sup>11</sup> L. Kofler und H. Hilbeck, *Mikrochem.* **9**, 38 (1931).

<sup>12</sup> C. Nicolaysen, *Chem.-Ztg.* **25**, 1031 (1901); E. Philippe, *Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg.* **3**, 41 (1912).

<sup>13</sup> R. Eder, Diss. Zürich 1912; *Arch. Pharmaz.* **253**, 14 (1915).

<sup>14</sup> L. Kofler und W. Dernbach, *Mikrochem.* **9**, 345 (1931).

<sup>15</sup> L. Rosenthaler, *Qualitative Mikrochemie der Gifte und anderer gerichtlich-chemisch wichtiger Stoffe*. Berlin: Borntraeger. 1935.

<sup>16</sup> F. Pregl, *Die quantitative organische Mikroanalyse*, 2. Aufl. Berlin: J. Springer. 1923.

<sup>17</sup> A. O. Gettler, Ch. J. Umberger und L. Goldbaum, *Analyt. Chemistry* **22**, 600 (1950).

<sup>18</sup> R. Flaschenträger, S. M. Abdel-Wahhab und G. Habib-Labib, *Mikrochim. Acta [Wien]* **1957**, 390.

<sup>19</sup> F. A. Askew, R. B. Bourdillon, H. M. Bruce, R. G. C. Jenkins und T. A. Webster, *Proc. Roy. Soc. B* **107**, Nr. B 748 (1930).

<sup>20</sup> E. Pietschmann, Vortrag am 5. Juli 1957 in München vor der Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie des Arbeitskreises Bayern in der Gesellschaft Deutscher Chemiker.

<sup>21</sup> R. Eder und W. Haas, *Mikrochem., Emich-Festschrift* **43** (1930).

<sup>22</sup> G. Schmidt, *Zeiss-Mitteilungen* **1**, H. 3 (1957).

<sup>23</sup> A. Neuhaus, *Fortschr. Mineral. Kristallogr. Petrogr.* **29/30**, 136 (1950/51).

<sup>24</sup> A. Janus, *Vakuumsublimation mit dem Wärmegradienten* von M. Behrens. Med. Diss. Erlangen. 1956.

<sup>25</sup> G. Schmidt, *Die toxikologische Harnanalyse zum Nachweis von Barbitursäure- und Harnstoffabkömmlingen*. Habil.-Schrift. Erlangen. 1957.

<sup>26</sup> T.-Y. Huang, *Acta Pharm. Int. (Copenhagen)* **2**, 43, 95 (1951); *Dansk Tidskr. Farm. Till I* (1953); T.-Y. Huang und B. Jerslev, *Acta Pharmacol. Toxicol.* **7**, 227 (1951); W. Lindemann und G. Schmidt, unveröffentlicht.

<sup>27</sup> G. Schmidt, *Arch. exp. Path. Pharmac.* **229**, 67 (1956).

<sup>28</sup> H. Sacher, *Synthese und Reaktionen von 1,4-Dimethyl-9,10-dimethen-9,10-dihydroanthracen sowie 4,9-Dimethylthiophenanthren*. Diss. Erlangen. 1957.

# Photometrische Kupferbestimmung mit Diaminocyklohexantetraessigsäure

Von

Walter Nielsch \*

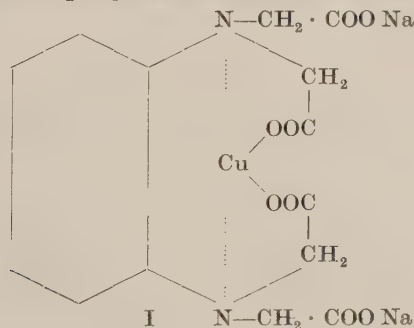
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. November 1958)

Unter den in der komplexometrischen Analyse als Komplexbildner verwendeten Aminopolycarbonsäuren hat die Äthylendiamintetraessigsäure eine besonders breite Anwendung gefunden. *Schwarzenbach*<sup>1</sup> gibt für die Komplexbildungskonstanten der Kupferkomplexe der Äthylendiamintetraessigsäure (AeDTE, Komplexon III), der Nitrilotriessigsäure (NTE) und der Diaminocyklohexantetraessigsäure (DCyTE, Komplexon IV) folgende, für 20° C und eine Ionenstärke von 0,1 geltende Werte an:

| Komplexbildner | log $K_{MZ}$ |
|----------------|--------------|
| NTE .....      | 12,96        |
| AeDTE .....    | 18,80        |
| DCyTE .....    | 21,3         |

Für die photometrische Kupferbestimmung wurden bereits NTE<sup>2</sup> und AeDTE<sup>3-5</sup> in Vorschlag gebracht. Auf Grund der größeren Stabilität des Kupfer-DCyTE-Komplexes (I) schien es aussichtsreich, diesen für eine photometrische Kupferpräzisionsbestimmung heranzuziehen.



\* Mannheim, Karl-Reiss-Platz 12.

*Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit des Cu-DCyTE-Komplexes vom  $p_H$ -Wert*

Gleiche Lösungen, die etwa 25 mg gelöstes Kupfer enthielten, wurden mit 10 ml 5%iger Komplexon-IV-Lösung versetzt und mit 2-n Natronlauge auf  $p_H$ -Werte zwischen etwa 2 und 12 eingestellt. Das Extinktionsmaximum liegt bei 720 nm. Durchlässigkeitsmessungen mit dem Elko II, gemessen mit 1-cm-Küvetten, Filter S 72 E und Glühlampe, ergaben die in Tabelle 1 angeführten Werte.

Die Kupferbestimmung kann somit in einem  $p_H$ -Bereich von 5 bis 10 durchgeführt werden. Dies ist für die Durchführung von Routineanalysen außerordentlich vorteilhaft. Die Bestimmung mit Komplexon III läßt nur den  $p_H$ -Bereich von 4,75 bis 6,50 zu.

Tabelle 1

| $p_H$ | % Durchlässigkeit |
|-------|-------------------|
| 4,0   | 37,90             |
| 5,12  | 38,10             |
| 6,3   | 38,15             |
| 7,7   | 38,30             |
| 9,15  | 38,23             |
| 11,95 | 38,92             |

*Einfluß von Puffersubstanzen*

5 mg gelöstes Kupfer wurden mit 10 ml 5%iger Komplexon-IV-Lösung versetzt und mit Pufferlösungen auf verschiedene  $p_H$ -Werte eingestellt. Anschließend wurde auf 100 ml aufgefüllt und gegen eine Blindlösung gleicher Puffersubstanz mit Filter S 72 E und Glühlampe im Elko II gemessen. Die bei Verwendung von 5-cm-Küvetten erhaltenen Durchlässigkeitswerte sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Sie sind unabhängig von der Art des angewandten Puffergemisches.

Tabelle 2

| Puffersubstanz                                       | $p_H$ -Wert | % Durchlässigkeit |
|------------------------------------------------------|-------------|-------------------|
| Natriumcitrat-Puffer . . . . .                       | 6,2         | 38,81             |
| NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl-Puffer . . . . . | 5,5         | 38,81             |
| Tartrat-Puffer . . . . .                             | 5,3         | 38,83             |
| Phosphat-Puffer . . . . .                            | 5,2         | 38,80             |

*Einfluß von Lösesäuren auf die Extinktion*

Kupferblech wurde in verschiedenen Mineralsäuren, nötigenfalls unter Zusatz einiger Tropfen 30%igen Wasserstoffperoxyds gelöst und im Meßkolben aufgefüllt. Aliquote Teile dieser Kupferlösungen kamen für die photometrische Bestimmung, die jedesmal durch eine komplexometrische Titration kontrolliert wurde, zur Anwendung. Wie Tabelle 3 zeigt, besteht keine Abhängigkeit der photometrisch ermittelten Werte von der Art der zur Lösung des Kupfers verwendeten Säure.

Tabelle 3

| Vorgelegte Cu-Salze              | mg Cu gefunden   |               |
|----------------------------------|------------------|---------------|
|                                  | komplexometrisch | photometrisch |
| $\text{CuSO}_4$ .....            | 25,2             | 25,4          |
| $\text{CuCl}_2$ .....            | 25,3             | 25,5          |
| $\text{CuBr}_2$ .....            | 25,2             | 25,4          |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ..... | 25,1             | 25,0          |

*Aufstellung der Eichkurven*

Kupferstammlösung: 1 g Kupferblech wurde in Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) gelöst; nach Austreiben der nitrosen Gase durch Kochen wurde im

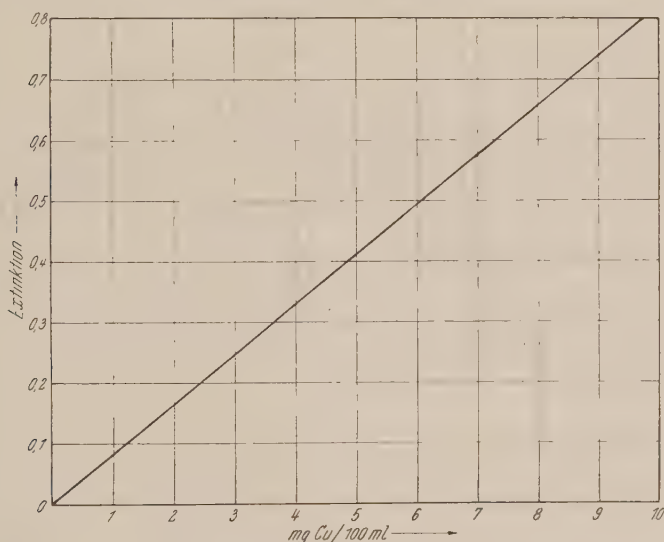


Abb. 1. Eichkurve für die Kupferbestimmung mit Komplexon IV mit Elko II, Filter S 72 E in 5-cm-Küvetten

Meßkolben auf 1000 ml verdünnt. Nitrose Gase bzw. salpetrige Säure müssen unbedingt zerstört werden (eventuell Zusatz von Harnstoff oder Sulfaminsäure).

Aus dieser Stammlösung wurden durch Verdünnen die erforderlichen Eichlösungen hergestellt.

Komplexon-IV-Lösung: 10 g 1,2-Diaminocyklohexantetraessigsäure werden in 85 ml 2-n Natronlauge durch Erwärmen gelöst und auf 200 ml verdünnt.

Natriumacetatlösung, 50%ig.

### Arbeitsvorschrift

Von der Kupferstammlösung bzw. der verdünnten Eichlösung werden aliquote Teile in einen 100-ml-Meßkolben pipettiert und mit 10 ml 5%iger Komplexon-IV-Lösung versetzt. Nach Zugabe von 20 ml 50%iger Natriumacetatlösung füllt man mit Wasser zur Marke auf. In gleicher Weise setzt man aus den Reagenzien einen Blindversuch an. Die Lösungen werden dann im Elko II mit der Glühlampe und dem Filter S 72 E gemessen. Die Größe der Küvetten richtet sich nach der vorhandenen Kupfermenge.

10 bis 40 mg Cu/100 ml: 1-cm-Küvette;

5 bis 20 mg Cu/100 ml: 2-cm-Küvette;

2 bis 8 mg Cu/100 ml: 5-cm-Küvette.

Die Abb. 1 zeigt die Extinktionswerte bei Messung in 5-cm-Küvetten.

### Zusammenfassung

Komplexon IV bildet mit Kupfer(II)-ionen im  $p_H$ -Bereich 5 bis 11 einen Komplex, der bei 720 nm sein Extinktionsmaximum hat und zuverlässige photometrische Kupferbestimmungen im Konzentrationsbereich von 20 bis 110  $\mu\text{g}$  Cu/ml ermöglicht. Da die Extinktion von der Art der Puffersubstanzen und der zur Auflösung des Metalls verwendeten Säuren unabhängig ist und die Absorptionskurve im Meßbereich nicht steil verläuft, sind alle Voraussetzungen für eine genaue Kupferbestimmung gegeben. Zu deren Durchführung wird die Analysenprobe sorgfältig eingewogen, nach Auflösen und Einstellung des  $p_H$  wenigstens auf 250 ml aufgefüllt, auf 20° C temperiert und dann im Elko II mit Filter S 72 E gemessen.

### Summary

Complexone IV, in the  $p_H$  range 5 to 11, forms with copper(II) ions a complex which has its extinction maximum at 720 nm and which makes possible reliable photometric determinations of copper in the concentration range 20-110  $\mu\text{g}$  Cu/ml. Since the extinction is independent of the kind of buffer materials and also of the acids employed for dissolving the metals, and since the absorption curve is not steep in the measuring region, all the conditions are present for an accurate determination of copper. The procedure involves a careful weighing of the sample, solution and adjustment of the  $p_H$ , dilution to at least 250 ml, adjustment of the temperature to 20.0° C, and then measurement in Elko II with S 72 E filter.

### Résumé

Dans un domaine de  $p_H$  de 5 à 11, le complexon 4 forme avec les ions cuivriques un complexe dont le maximum d'extinction est situé à 720 nm et qui permet une détermination photométrique sûre du cuivre pour des concentrations de 20 à 110  $\mu\text{g}$  Cu/ml. Les faits que l'extinction ne dépend ni de la nature de la substance tampon employée ni de l'acide utilisé pour la dissolution du métal, et que la courbe d'absorption n'a pas une montée

abrupte dans le domaine de mesure, constituent des conditions favorables pour une détermination précise du cuivre. Pour effectuer la détermination, la prise d'essai est soigneusement pesée, et après dissolution et ajustement du  $p_H$ , la solution est diluée à 250 ml au moins, et mise en température à  $20,0^\circ \text{C}$ ; la mesure est ensuite effectuée dans un appareil Elko II avec un filtre S 72 E.

#### Literatur

- <sup>1</sup> *G. Schwarzenbach*, Die komplexometrische Titration, 2. Aufl. Stuttgart: F. Enke. 1956.
- <sup>2</sup> *W. Nielsch* und *G. Böltz*, Z. analyt. Chem. **142**, 406 (1954).
- <sup>3</sup> *W. Nielsch* und *G. Böltz*, Z. analyt. Chem. **143**, 1 (1954).
- <sup>4</sup> *W. Nielsch*, Aluminium **32**, 24 (1956).
- <sup>5</sup> *F. Bermejo Martinez* und *A. Prieto Bouza*, Inform. quim. anal. (Madrid) **9**, 86 (1955).

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

## Mikrobestimmung des Eisens mittels Katalyse

Von

L. Erdey und F. Szabadváry

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. Dezember 1958)

Katalytische Reaktionen kann man unter gewissen Umständen zum analytischen Nachweis bzw. zur Bestimmung des als Katalysator dienenden Elementes benützen. *Guyard* empfahl schon 1876 Kaliumchlorat und Anilin zum Vanadiumnachweis<sup>1</sup>. Seither wurden besonders durch *Feigl*<sup>2</sup> viele katalytische Vorgänge zur qualitativen Analyse herangezogen. Die erste quantitative Bestimmung wurde von *Sandell* und *Kolthoff* ausgearbeitet. Jod beschleunigt katalytisch die Reaktion zwischen Cer(IV)- und Arsenitlösungen. Aus der Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich die vorhandene Jodmenge durch Vergleichsversuche ermitteln. Die Autoren geben auf Grund ihrer Versuche auch eine Gleichung zur einfachen Berechnung an<sup>3</sup>. Diese Formel ist jedoch nur dann anwendbar, wenn das Reaktionsende deutlich erkennbar und die Reaktionszeit ohne Katalysator praktisch unendlich groß ist. *Szebellédy* und *Ajtai* ermöglichten Bestimmungen bei solchen Reaktionen, wo eine stets zunehmende Farbentwicklung ohne erkennbaren Endpunkt auftritt<sup>4</sup>. In diesem Falle wird als Reaktionszeit willkürlich die Dauer vom Beginn der Reaktion bis zum Erreichen einer gewissen Farbintensität gewählt. Nach einem ihrer Verfahren mißt man die Reaktionszeit ohne Katalysator (in ihrem Falle Vanadium) ( $t_0$ ), mit bekannter Menge ( $a$ ) des Katalysators ( $t_a$ ) und mit der zu bestimmenden Menge ( $x$ ) des Katalysators ( $t_x$ ). Nach ihren Berechnungen ergibt sich:

$$x = a \frac{t_0 t_a - t_a t_x}{t_0 t_x - t_a t_x}.$$

Im Verlauf der Oxydation des Variaminblaus entsteht zuerst eine blaue, semichinoide und bei weiterer Oxydation eine rote Chinondiiminverbindung<sup>5</sup>. Wir fanden, daß Wasserstoffperoxyd Variaminblau nur

sehr langsam oxydiert, Eisen(III)-spuren jedoch den Vorgang in beträchtlichem Maße beschleunigen. Es wurde daher versucht, diese Reaktion zur Bestimmung von Eisen(III) zu verwenden.

### Untersuchung der Reaktionsbedingungen

**Reaktionszeit:** Als Reaktionszeit wurde die Zeitdauer vom Zusammen-schütten der Lösungen bis zu dem Augenblick gewählt, wenn das Galvanometer eines Einzellenphotometers bei Vorschalten des Gelbfilters 50% Lichtdurchlässigkeit anzeigt. In einem 50-ml-Meßkolben wird der Eisenslösung Wasserstoffperoxyd zugesetzt, dann mit einer entsprechenden Pufferlösung beinahe aufgefüllt und schließlich Variaminblaulösung zugefügt. Man schüttelt um, beginnt gleichzeitig die Zeitmessung mit Hilfe einer Stoppuhr, füllt in eine 1-cm-Küvette und bestimmt im Photometer die Reaktionszeit. Zu den Bestimmungen wurden jeweils die reinsten Reagenzien, weiterhin aus einer Glasapparatur zweimal dest. Wasser und sorgsamst gereinigte Glasgeräte benützt.

**p<sub>H</sub> der Reaktionslösung:** Die Farbreaktion des Variaminblaus ist für kolorimetrische Bestimmungen, wie schon berichtet wurde, im p<sub>H</sub>-Gebiet 2 bis 5 geeignet<sup>5</sup>. Da jedoch in der Nähe des p<sub>H</sub>-Wertes 4 schon Fällung des Eisens eintreten kann, benützt man am zweckmäßigsten eine Essigsäure-Acetatpufferlösung vom p<sub>H</sub> 3. In 0,01-n Salzsäure kann man die Bestimmung jedoch ebenfalls ausführen. Man wählt deshalb ein Versuchsvolumen, das mit Hilfe der Pufferlösung schnell und einfach auf den geeigneten p<sub>H</sub>-Wert eingestellt werden kann.

**Einfluß der Wasserstoffperoxydkonzentration:** Zu der 1 µg Eisen(III) enthaltenden Lösung wurden verschiedene Mengen Wasserstoffperoxyd zugesetzt, der Kolben mit 0,01-n Salzsäure beinahe aufgefüllt, mit 5 ml 0,5%iger Variaminblaulösung ergänzt und die Reaktionszeit gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Wie ersichtlich, ändert sich die Reaktionszeit bei Zusatz von mehr als 1 ml 3%iger Wasserstoffperoxydlösung nur mehr geringfügig; für die weiteren Versuche wurde daher diese Menge beibehalten.

**Einfluß der Variaminblaukonzentration:** Zur Messung ist die blaue Farbe des intermediären Oxydationsproduktes des Variaminblaus geeignet. Man muß folglich darauf achten, daß das zweite, rote Oxydationsprodukt nicht gebildet wird. In unserer schon erwähnten Mitteilung<sup>5</sup>

Tabelle 1

| ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /50 ml | %-Gehalt der H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung | Reaktionszeit |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------|
| 2                                       | 0,03                                               | 31' 5''       |
| 1                                       | 0,3                                                | 11' 17''      |
| 5                                       | 0,3                                                | 6' 9''        |
| 7                                       | 0,3                                                | 5' 4''        |
| 1                                       | 3,0                                                | 4' 55''       |
| 2                                       | 3,0                                                | 4' 45''       |
| 5                                       | 3,0                                                | 4' 38''       |
| 1                                       | 30                                                 | 4' 31''       |
| 2                                       | 30                                                 | 4' 24''       |
| 4                                       | 30                                                 | 4' 7''        |

stellten wir fest, daß die Anwesenheit größerer Mengen des reduzierten Farbstoffes die Bildung des roten Produktes verhindert. Dies wurde auch im vorliegenden Fall bestätigt. Während jedoch bei gewöhnlichen kolorimetrischen Bestimmungen mit Variaminblau die Extinktionswerte von der Reagensmenge unabhängig sind, nehmen sie hier mit steigenden

Tabelle 2

| ml 0,5%ige<br>Variaminblau-<br>lösung/50 ml | Reaktionszeit |
|---------------------------------------------|---------------|
| 1                                           | rot           |
| 2                                           | rot           |
| 3                                           | 9' 45"        |
| 4                                           | 7' 33"        |
| 5                                           | 5' 55"        |
| 7                                           | 3' 20"        |
| 10                                          | 1' 55"        |

Variaminblaumengen zu. Die Reaktionszeiten mit verschiedenen Variaminblaumengen unter den vorerwähnten Umständen zeigt Tabelle 2. Wie daraus ersichtlich, kann man von 3 ml an eine beliebige Menge Variaminblaulösung anwenden. Wir benutzten fortan 5 ml 0,5%ige Lösung für eine Bestimmung, da man damit die bequemsten Reaktionszeiten erhält.

Variaminblaulösung wird mit der Zeit an der Luft oxydiert und daher mehr oder weniger blau. Diese „Blindfärbung“ beein-

trächtigt die Ergebnisse, da sie sich mit der Zeit ändert. Man verfährt daher am genauesten, wenn man die Variaminblaulösung für jede Bestimmung frisch bereitet. Bei Serienbestimmungen soll man unbedingt wenigstens stündlich frische Lösungen herstellen.

*Einfluß der Temperatur:* Die katalytische Reaktion ist temperaturabhängig. Tabelle 3 zeigt die Reaktionszeiten von 1  $\mu$ g Eisen, 1 ml 3%iger Wasserstoffperoxydlösung, 5 ml 0,5%iger Variaminblaulösung in Lösungen vom pH 2 bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 3

| Temperatur °C | Reaktionszeit |
|---------------|---------------|
| 16            | 10' 52"       |
| 17,5          | 10' 28"       |
| 18            | 10' 20"       |
| 21,4          | 9' 58"        |
| 22,5          | 9' 40"        |
| 26,2          | 5' 57"        |
| 32            | 3' 11"        |
| 38            | 1' 59"        |
| 56            | 0' 37"        |

Die Temperaturangaben beziehen sich auf den Zeitpunkt des Umschüttelns der Lösungen. Man muß jedoch in Betracht ziehen, daß die Temperatur der in der Küvette befindlichen Lösung während der mehrere Minuten dauernden Messung infolge der Beleuchtung zunimmt. Wir prüften das Ansteigen der Temperatur der Lösung in der beleuchteten Küvette und fanden, daß abhängig von der Anfangstemperatur in der

Küvettenlösung in 8 bis 15 Minuten 30° erreicht werden und die Temperatur dann nur mehr sehr langsam ansteigt. Beträgt also die Anfangstemperatur der Lösung 30°, so ändert sich die Temperatur während der Versuchszeit nur mehr unbedeutend.

*Empfindlichkeit:* Unter den gewählten Versuchsbedingungen, also in Anwesenheit von 5 ml 0,5%iger Variaminblaulösung, 1 ml 1%iger Wasserstoffperoxydlösung bei pH 2 und 30° wurden verschiedene Mengen

Eisen(III) in den Meßkolben gebracht und die jeweilige Reaktionszeit gemessen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.

Trägt man die Reziprokwerte der Reaktionszeiten gegen die Eisenmenge auf, so erhält man eine Gerade, die als Eichkurve dient (Abb. 1). Die Linearität erstreckt sich von 0,1 bis 6  $\mu\text{g}/50$  ml, bei größeren Mengen weichen die Werte von der Geraden ab. In diesem Gebiet kommt nämlich schon die direkte, nicht katalysierte Reaktion zwischen Eisen(III) und Variaminblau zusätzlich zur Geltung. Mit Hilfe des Verfahrens kann man also noch  $2 \cdot 10^{-9}$  g Fe/ml bestimmen. Die Kurve zeigt auch, daß

Tabelle 4

| $\mu\text{g Fe}/50$ ml | Reaktionszeit | 1/Reaktionszeit |
|------------------------|---------------|-----------------|
| 0                      | 25' 2''       | 0,04            |
| 0,1                    | 19' 12''      | 0,05            |
| 0,2                    | 14' 30''      | 0,07            |
| 0,3                    | 12' 50''      | 0,08            |
| 0,6                    | 8' 55''       | 0,11            |
| 1,0                    | 6' 10''       | 0,16            |
| 1,5                    | 4' 45''       | 0,21            |
| 2,0                    | 3' 45''       | 0,27            |
| 3,0                    | 2' 31''       | 0,40            |
| 4,0                    | 1' 58''       | 0,50            |
| 5,0                    | 1' 36''       | 0,63            |
| 6,0                    | 1' 22''       | 0,74            |
| 8,0                    | 1' 5''        | 0,93            |

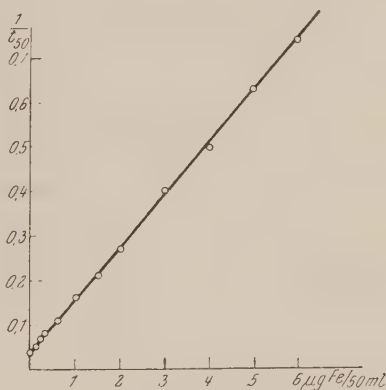


Abb. 1

die Reagenzien trotz aller Vorsicht immer etwas Eisen enthalten. Gibt man Fluorid zur Lösung, so erhält man wesentlich längere „leere“ ( $t_0$ ) Reaktionszeiten (200 bis 300 Minuten). Wir blieben aber doch dabei,  $t_0$  ohne Fluoridzusatz zu ermitteln, da auf diese Art der sonst unvermeidliche Blindwert der Reagenzien ausgeschaltet und nur die zu bestimmende Eisenmenge gemessen wird.

Tabelle 5

| $\mu\text{g Fe}$ zugesetzt | Reaktionszeit | $\mu\text{g Fe}$ gefunden | Abweichung % |
|----------------------------|---------------|---------------------------|--------------|
| 0,10                       | 13' 5''       | 0,107                     | + 7          |
| 0,10                       | 12' 45''      | 0,119                     | + 19         |
| 0,10                       | 13' 21''      | 0,098                     | — 2          |
| 0,50                       | 7' 12''       | 0,480                     | — 4          |
| 0,50                       | 6' 55''       | 0,513                     | + 3          |
| 0,50                       | 7' 1''        | 0,504                     | + 0,8        |
| 3,00                       | 1' 54''       | 2,79                      | — 7          |
| 3,00                       | 1' 45''       | 3,06                      | + 2          |
| 3,00                       | 2' 2''        | 2,59                      | — 14         |

Die Aufnahme einer Eichkurve ist jedoch nicht unbedingt notwendig. Da die in Tabelle 4 dargestellten Werte die Formel von *Szebellédy* und *Ajtai* befriedigen, genügen drei Messungen für eine Bestimmung.

*Genauigkeit und Reproduzierbarkeit:* Über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Bestimmung gibt Tabelle 5 Aufklärung.  $t_0$  betrug in diesem Falle  $17' 7''$ ,  $a = 1 \mu\text{g}$  Eisen,  $t_a = 4' 26''$ .

### Arbeitsvorschrift

Man bringt in einen 50-ml-Meßkolben 1 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung, ergänzt mit 0,01-n Salzsäure oder mit einer geeigneten Essigsäure-Acetatpufferlösung (925 ml 0,1-n Essigsäure + 75 ml 0,1-n Natriumacetat/l) auf 45 ml, fügt 5 ml 0,5%ige wäßrige Variaminblaulösung hinzu und setzt gleichzeitig mit dem letzterwähnten Reagenszusatz eine Stoppuhr in Gang. Man schüttelt um, füllt mit der Lösung eine 1-cm-Küvette eines Einzellenphotometers und mißt die Zeit, bis der Zeiger des Galvanometers bei gelbem Filter den Skalenteilstrich 50 erreicht. Man erhält so die Reaktionszeit  $t_0$ . In einen zweiten 50-ml-Meßkolben fügt man nach dem Wasserstoffperoxyd eine bekannte Eisen(III)-Menge ( $a$ ) hinzu (am besten 0,5 oder  $1 \mu\text{g}$  Fe). Man verfährt weiter wie oben beschrieben und erhält die Reaktionszeit  $t_a$ . In einen dritten 50-ml-Meßkolben setzt man die zu bestimmende Eisenlösung nach dem Wasserstoffperoxydzusatz hinzu und bestimmt in gleicher Weise die Reaktionszeit  $t_x$ . Die gesuchte Eisenmenge erhält man aus der oben angegebenen Gleichung.

Alle Lösungen bereitet man aus zweimal in einer Glasapparatur dest. Wasser. Die Variaminblaulösung soll stets frisch hergestellt werden. Die Temperatur der Lösungen soll beim Zusammenschütten 30 bis 35° betragen. Man achte darauf, daß das  $p_H$  der gesamten Lösung zwischen 2 und 3,3 liegt.

### Einfluß fremder Ionen

Da bei der Bestimmung von Eisenspuren stets mit der Anwesenheit bedeutend größerer Mengen fremder Elemente zu rechnen ist, mußte festgestellt werden, inwieweit andere, in großer Konzentration anwesende Ionen die Bestimmung beeinflussen. Gibt man jedoch Milligrammmengen eines noch so reinen Metallsalzes zur eisenfreien Probe, so beobachtet man infolge der immer vorhandenen Eisenverunreinigungen, daß die Reaktionszeit gegenüber der Leerprobe abnimmt. Wie schon erwähnt, hemmt jedoch Fluorid die katalytische Wirkung des Eisens vollständig. Den Einfluß fremder Ionen untersuchten wir daher folgendermaßen: In den 1 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung enthaltenden und mit 0,01-n Salzsäure bzw. Pufferlösung entsprechend aufgefüllten Kolben wurde 1 ml 0,1%ige Ammoniumfluoridlösung, weiterhin die gewünschte

Menge des Fremdions und endlich 5 ml 0,5%ige Variaminblaulösung gebracht. Nach Umschütteln blieb die Lösung 1,5 Stunden stehen; sodann wurde photometriert. Stimmt die Durchlässigkeit der Lösung nach dieser Zeit mit einer Leerprobe überein, die keine Fremdionen, aber ebenfalls Fluorid enthielt, so stört das Fremdion nicht. Die Ergebnisse dieser Versuche enthält die Tabelle 6.

Tabelle 6

| mg Fremdionen            | Skalenteil nach 1,5 Stunden | Anion   | Bemerkung             |
|--------------------------|-----------------------------|---------|-----------------------|
| —                        | 14                          | —       | —                     |
| Mn <sup>2+</sup> : 10    | 14                          | Chlorid | —                     |
| Co <sup>2+</sup> : 10    | 13                          | Nitrat  | —                     |
| Ca <sup>2+</sup> : 10    | 14                          | Nitrat  | —                     |
| Sr <sup>2+</sup> : 10    | 13                          | Nitrat  | —                     |
| Ba <sup>2+</sup> : 10    | 14                          | Chlorid | —                     |
| Pb <sup>2+</sup> : 10    | 14                          | Acetat  | geringer Niederschlag |
| Hg <sup>2+</sup> : 10    | 13                          | Nitrat  | —                     |
| Mg <sup>2+</sup> : 10    | 15                          | Sulfat  | —                     |
| Ni <sup>2+</sup> : 10    | 16                          | Sulfat  | —                     |
| Ni <sup>2+</sup> : 1     | 15                          | Sulfat  | —                     |
| Cd <sup>2+</sup> : 10    | 15                          | Acetat  | —                     |
| Na <sup>+</sup> : 10     | 13                          | Chlorid | —                     |
| K <sup>+</sup> : 10      | 14                          | Sulfat  | —                     |
| Ag <sup>+</sup> : 10     | rot                         | Nitrat  | Niederschlag          |
| V <sup>5+</sup> : 10     | rot                         | —       | nicht meßbar          |
| Cr <sup>6+</sup> : 1     | rot                         | —       | nicht meßbar          |
| Cr <sup>6+</sup> : 0,2   | 76                          | —       | —                     |
| Cr <sup>6+</sup> : 0,02  | 19                          | —       | —                     |
| Cr <sup>6+</sup> : 0,005 | 15                          | —       | —                     |
| V <sup>5+</sup> : 0,02   | 15                          | —       | —                     |
| Cu <sup>2+</sup> : 10    | über 100                    | Sulfat  | nicht meßbar          |
| Cu <sup>2+</sup> : 1     | 88                          | Sulfat  | —                     |
| Cu <sup>2+</sup> : 0,02  | 28                          | Sulfat  | —                     |
| Zn <sup>2+</sup> : 10    | über 100                    | Acetat  | nicht meßbar          |
| Zn <sup>2+</sup> : 1     | 41                          | Acetat  | —                     |

Die im ersten Teil der Tabelle angeführten Ionen beeinflussen die Bestimmung nicht. Silber, Vanadium(V), Chrom(VI) und Mangan(VII) oxydieren das Variaminblau unmittelbar. Wie wir schon berichteten<sup>5</sup>, kann man sie auf Grund der entstehenden Färbung kolorimetrisch mit Variaminblau bestimmen. Die untere Bestimmungsgrenze beträgt 0,5 Mikroval. Sind kleinere Mengen dieser Ionen anwesend (also weniger als 8 µg Cr<sup>6+</sup>, 25 µg V<sup>5+</sup> bzw. 7 µg Mn<sup>7+</sup>), so kann deren Wirkung bei der katalytischen Eisenbestimmung eben noch vernachlässigt werden. Bei Verwendung des üblichen Hydrochlorids von Variaminblau entsteht

mit Silber auch noch in dieser geringen Konzentration eine Trübung; deshalb entfernt man Silber durch Fällung als Silberchlorid. Wismutsalze unterliegen bei dem vorliegenden  $p_H$  der Hydrolyse, die Lösung wird deshalb trüb; daher muß Wismut ebenfalls entfernt werden.

Kupfer und Zink besitzen selbst eine dem Eisen ähnliche, jedoch viel schwächere katalytische Wirkung. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse von Versuchen, bei denen den Proben ohne Eisen- und Fluoridzusatz Mikrogrammengen Kupfer bzw. Zink zugefügt wurden, um festzustellen, wieviel Kupfer bzw. Zink die Bestimmung merklich beeinträchtigt. Berechnet man aus den angeführten Daten die Wirkung dieser Ionen, so zeigt sich, daß die Wirkung von  $10\text{ }\mu\text{g}$  Cu der von  $0,1\text{ }\mu\text{g}$  Fe, die von

$1\text{ }\mu\text{g}$  Cu der von  $0,02\text{ }\mu\text{g}$  Fe entspricht. Die Wirkung des Zinks ist etwas geringer. Es hängt also von der Menge des zu bestimmenden Eisens ab, wieviel Kupfer bzw. Zink ohne Überschreitung der Fehlergrenzen zulässig ist. Sind Zink oder Kupfer in gleicher Größenordnung wie das Eisen anwesend, so kann man ihre störende Wirkung im allgemeinen noch außer Berechnung lassen.

Tabelle 7

| $\mu\text{g}$ Fremdionen | Reaktionszeit |
|--------------------------|---------------|
| —                        | 24' 32''      |
| Cu: 1                    | 23' 42''      |
| Cu: 10                   | 20' 30''      |
| Zn: 10                   | 22' 40''      |
| Zn: 30                   | 21' 5''       |
| Fe: 1                    | 8' 40''       |
| Al: 200                  | 24' 10''      |
| Al: 2000                 | 22' 1''       |

Den Einfluß des Aluminiums konnten wir durch Fluoridzusatz nicht klären, da

Fluorid dann an Stelle des Eisens das Aluminium bindet. Wir bereiteten deshalb Aluminiumlösungen aus reinstem metallischem Aluminium und bestimmten deren Reaktionszeit. Aus den in Tabelle 7 dargestellten Ergebnissen sieht man, daß Aluminium nicht stört. Die in Gegenwart von Aluminium beobachteten Verkürzungen der Reaktionszeit kann man dem etwa  $0,004\%$  betragenden Eisengehalt des Aluminiums zuschreiben.

Tabelle 8

| Untersuchte Substanz            | Einwaage g | $t_0$    | $t_a$<br>$a = 1\text{ }\mu\text{g}$ | $t_x$    | Fe gefunden   |         |
|---------------------------------|------------|----------|-------------------------------------|----------|---------------|---------|
|                                 |            |          |                                     |          | $\mu\text{g}$ | $\%$    |
| Natrium sulfuricum<br>cryst.    | 0,1875     | 24' 32'' | 8' 40''                             | 14' 8''  | 0,41          | 0,00021 |
|                                 | 0,1409     | 24' 32'' | 8' 40''                             | 15' 25'' | 0,32          | 0,00022 |
| Manganum sul-<br>furicum cryst. | 0,1565     | 24' 32'' | 8' 40''                             | 14' 55'' | 0,35          | 0,00022 |
|                                 | 0,0970     | 24' 32'' | 8' 40''                             | 17' 30'' | 0,21          | 0,00021 |
| Kalium chloratum                | 0,1172     | 27' 10'' | 9' 3''                              | 17' 51'' | 0,26          | 0,00022 |
|                                 | 0,1912     | 27' 10'' | 9' 3''                              | 13' 0''  | 0,54          | 0,00028 |
| Reinaluminium                   | 0,0100     | 21' 6''  | 6' 59''                             | 11' 7''  | 0,45          | 0,0045  |
|                                 | 0,0040     | 21' 6''  | 6' 59''                             | 14' 47'' | 0,21          | 0,0052  |

### Anwendungen des Verfahrens

Wir wendeten das beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Eisengehaltes von Reinstaluminium und verschiedener analysenreiner Reagenzien an. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 8,

Die Fabriksgarantie der dort aufgeführten Reagenzien betrug weniger als 0,0003% Fe, die spektrographische Untersuchung des Reinstaluminiums ergab 0,004% Eisen.

### Zusammenfassung

Eisen katalysiert die Farbreaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Variaminblau. Diese Wirkung läßt sich für die Bestimmung des Eisens verwerten. Mißt man die Reaktionszeit, bis der Zeiger des Galvanometers eines Einzellenphotometers einen bestimmten Skalenteilstrich erreicht, bei einer Probe ohne Eisenzusatz, dann in Anwesenheit einer bekannten und schließlich der zu bestimmenden Eisenmenge, so kann man aus den drei Reaktionszeiten die gesuchte Eisenmenge berechnen. Noch  $2 \cdot 10^{-9}$  g Eisen/ml können auf diese Art bestimmt werden.

### Summary

Iron catalyzes the reaction between hydrogen peroxide and Variamine blue. This action can be utilized for the determination of iron. If the reaction time is measured, with a sample to which no iron has been added, until the needle of the galvanometer of a one-cell photometer has reached a given scale division, and then in the presence of a known amount of iron, and finally of the amount of iron to be determined, it is possible to calculate the sought amount of iron from the three reaction times. As little as  $2 \cdot 10^{-9}$  g iron/ml can be determined in this way.

### Résumé

Le fer catalyse la réaction colorée du perhydrol sur le bleu de variamine. Cette réaction est utilisable pour le dosage du fer. Si l'on mesure le temps de réaction qui s'écoule jusqu'à ce que l'indicateur du galvanomètre d'un photomètre à une cellule atteigne un trait déterminé de l'échelle pour une prise d'essai ne contenant pas de fer, puis pour une prise d'essai contenant une quantité connue de fer et enfin pour une prise d'essai contenant la quantité de fer à déterminer il est possible de calculer cette dernière à partir de ces trois temps de réaction. De cette façon, il est encore possible de déterminer:  $2 \cdot 10^{-9}$  g de fer/ml.

### Literatur

- <sup>1</sup> A. Guyard, Chem. Zbl. 1876, 120.
- <sup>2</sup> F. Feigl, Spot Tests. Amsterdam: Elsevier. 1956.
- <sup>3</sup> E. B. Sandell und I. M. Kolthoff, Mikrochim. Acta [Wien] 1, 9 (1937).
- <sup>4</sup> L. Szebellédy und M. Ajtai, Mikrochem. 26, 87 (1939).
- <sup>5</sup> L. Erdey und F. Szabadváry, Z. analyt. Chem. 155, 90 (1957).

Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma

## **The Compatibility of Profile Angles in the Identification of Substances. Application to the Identification of Asparagin**

By

**A. C. Shead**

With 4 Figures

*(Received September 18, 1958)*

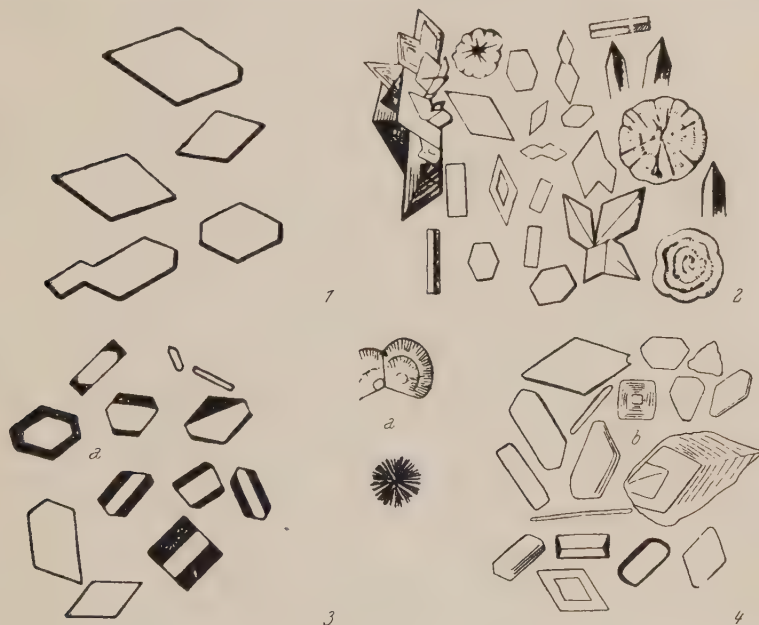
The positive identification of asparagin has been a perennial problem to biochemists ever since its discovery. The plastic nature of the substance and its key role in the anabolism and catabolism of proteins in plant metabolism accounts for its wide distribution in the vegetable kingdom. This frequency of occurrence in all kinds of plants, plant organs, and plant extractives accounts for a recurrent need for the positive identification of asparagin. From its formula,  $\text{HOOC} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ , with its few and common elements and functional groups, distinctive chemical tests could not be expected. Likewise the presence of water of crystallization which is not accounted for in the formulae, commonly given for the substance, as well as the thermal instability of asparagin preclude any recourse to the usual physical constants, melting and boiling points, for purposes of identification.

One physical constant, however, the profile angle gives promise for the solution of the problem. The difficulty here is the fact that, over a period of a half century, several values have been published by different individuals. No relationship or compatibility between these angular values has ever been demonstrated and this deficiency has obscured the validity and value of these data.

The evidence that all these angular values are simply related geometrically and crystallographically will be presented in the following discussion. The reasoning is restricted to those thin tabular crystals of substances like asparagin, which are essentially two dimensional when suitably prepared and lie flat on the surface of a microscope slide or cover slip. Angular measurements and data can, under these conditions,

be subjected to examination by the methods of plane Euclidian geometry. In a considerable number of cases, substances in the form of crystallites, complex crystals, powders, etc. can be brought into a suitable form by controlling the rate of crystallization.

Two crystallographic principles are constantly used; the law of constancy of interfacial angles or its corollary which may be provisionally called the law of profile angles and the principle of symmetry which is



Figs. 1—4. Crystals of Asparagin as shown by *Zimmermann*<sup>7</sup> (Fig. 1), *Molisch*<sup>3</sup> (Fig. 2), *Behrens*<sup>1</sup> (Fig. 3), and *Thunmann*<sup>6</sup> (Fig. 4)

fundamental to crystallography. The first establishes the validity of the profile angle as a constant. The second justifies the bisection of a geometric figure and its corresponding angles into other forms that are mirror images of each other; it also permits the reverse process, the doubling of certain acute angles and the combining of certain figures that are mirror images of each other<sup>5</sup>. Systematic and consistent applications of these principles resolve many apparent inconsistencies encountered in the literature of the subject and pave the way for further applications of the profile angle in the identification of substances.

Perhaps the earliest attempt to characterize asparagin by crystal form and angular magnitude was recorded in a book by *Zimmermann*<sup>7</sup> in which an angle of  $129^{\circ} 18'$  was cited as diagnostic, and illustrative drawings of crystals were exhibited as shown in Fig. 1. The original

source of this material is obscure. The date of the completion of the original work cannot be later than July, 1891, at which time *Zimmermann* states that the manuscript of the first edition of his book was practically complete. The earliest probable date cannot be much prior to 1885 set by the appearance of a book by *Poulsen*<sup>4</sup> which treats, at some length, of asparagin but cites no angular values for it.

Probably the next publication to illustrate crystals of asparagin, shown in Fig. 2, was a book by *Molisch*<sup>3</sup> who cites an angle of  $65^\circ$  attributed to *Behrens*<sup>1</sup> and also quotes the value  $129^\circ 18'$  originally recorded by *Zimmermann*<sup>7</sup>. It is evident that the value of the smaller angle is one half that of the larger. Fig. 3 is taken from a book by *Behrens*<sup>1</sup> who records an angle of  $53^\circ$  associated with a rhomb. This is incompatible with all other angles and, for that reason, is believed to be an error, either typographical or experimental. It probably should be close to  $50^\circ$  and compatible with the  $129^\circ 18'$  obtuse angle which is not mentioned. *Behrens*<sup>1</sup> also records an acute angle of  $65^\circ$  on a rhomb and angles of  $115^\circ$  and  $122.5^\circ$  on a six-sided figure.

Later, a book by *Tunmann*<sup>6</sup> shows drawings of asparagin crystals, Fig. 4, but records no angular values whatever.

The remarkable feature common to all these sources is the fact that seemingly no attempt was made to correlate the published values of the angles on the crystals and to demonstrate their geometrical and crystallographic relationship with each other. Involvement in research requiring the positive identification of asparagin led to the resolution of this problem.

### Preparation of Asparagin Crystals

The preparation of asparagin crystals illustrated in the various accompanying figures seems not to have been critically controlled. Methods vary from precipitation of hot or cold, dilute or concentrated aqueous solutions of asparagin by alcohol, to slow or rapid evaporation of aqueous or aqueous-alcoholic solution. Combinations of precipitation with evaporation have also been employed. Correspondingly, the results have been varied. Too rapid formation produced crystallites of doubtful diagnostic value; too retarded methods produced complex crystals.

Intermediate rates of formation result in desirable crystal forms that approach the ideal simplicity of line drawings. Well developed crystals of asparagin can be produced quite uniformly by dissolving powdered or lump asparagin, in small quantity, in 3-inch test tubes. Two or three drops of distilled water are added. The mixture is warmed until solution takes place. A water soluble alcohol is gradually added with shaking to the moderately concentrated aqueous solution of asparagin. After a large excess of alcohol has been added, crystallization takes place. A drop or two of the suspended crystals are transferred to a slide and

examined under the microscope. If they are suitable, the mother liquor is poured off from the crystals at a low pouring angle. A better way is to let the crystals settle in the test tube and then to decant excess liquid. The crystals are washed once with absolute alcohol by decantation. The washed crystals are then covered with a small amount of absolute alcohol, and the suspension transferred to a microscope slide. Too much alcohol should be avoided; otherwise the crystals will show effects of dissolution such as rounded outlines, dentition, etc.

### Discussion of Observations

All illustrations show thin asparagin crystals that have the appearance of line drawings. Such crystals can be produced without too much difficulty and with a perfection of outline that a skilled draughtsman could not excel. The angles on such crystals can be measured with the customary accessories of a good polarizing microscope with an accuracy provisionally set at  $\pm 0.2^\circ$ .

Figs. 1 and 2 show asparagin crystals obtained on the surfaces of cross sections of dahlia tubers or etiolated lupinus sprouts on partial immersion in alcohol. After transfusion through the cross sections, the solvent evaporated from the flat upper surfaces and left the crystals deposited thereon. The asparagin crystals illustrated by Figs. 3 and 4 were precipitated by alcohol from aqueous solution; this was followed in some instances by slight evaporation. Fig. 1<sup>7</sup> has the simplicity of a line drawing, the accuracy of which may be questionable. The circular shapes with scalloped edges visible in Figs. 2<sup>3</sup> and 4a<sup>6</sup> are aggregates produced by rapid evaporation to dryness. As the solvent evaporated, the surface tension increased until the drop pulled to a new position concentric with the preceding one, and the process continued to dryness. This explains the ring zones in which also the shrinkage cracks appear. Fig. 4a shows also a radiate, spherulitic aggregate of crystallites, not uncommonly observed in rapidly formed precipitates. These various odd shapes have little diagnostic value, but may be recrystallized just as the crystals shown in Fig. 3<sup>1</sup>, which are rather too large and complex for accurate and convenient measurement of angles. The same holds for the piled-up crystals of Figs. 2 and 4. In the latter figure at *b* some crystals show dentition and some are rounded off, which is probably caused by the solvent effect of too much washing.

Asparagin crystallizes in the orthorhombic system, and thin plates show characteristic outlines, whereby the diagonals of parallelograms coincide with two of the crystallographic axes and consequently must intersect one another at right angles. The natural symmetry of the crystal plates requires also that the diagonals bisect the angles of the parallelogram.

Table I. Angles on Thin Crystal Plates of Asparagin

| Angle    | Value      |          | Geometric Form | Reference                                        | Reasoning                                     |
|----------|------------|----------|----------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|          | reported   | computed |                |                                                  |                                               |
| <i>A</i> | 129° 18'   | —        | rhomb 1        | 7                                                | base of computation                           |
| <i>B</i> | 50.3°, 53° | 50° 42'  | rhomb 1        | 1, 2                                             | 180°–129° 18'                                 |
| <i>B</i> | —          | 50° 42'  | hexagon 1      | Fig. 2, upper right and far right, three visible |                                               |
| <i>C</i> | —          | 154° 39' |                |                                                  |                                               |
| <i>D</i> | 65°        | 64° 39'  | rhomb 2        | 1                                                | half of angle <i>A</i>                        |
| <i>E</i> | 115°       | 115° 21' | rhomb 2        | 1, 2                                             | 180°–64° 39'                                  |
| <i>E</i> | 115°       | 115° 21' | hexagon 2      | 1, 2                                             | angle of rhomb                                |
| <i>F</i> | 122.5°     | 122° 21' | hexagon 2      | 1                                                | 0.25 (720°–2 <i>E</i> )                       |
| <i>G</i> | 90°        | 90°      | quadrilateral  | Figs. 2, 4                                       | symmetrical truncation of all angles of rhomb |

The angles listed in Table I are computed<sup>5</sup> on the basis of a rhombic parallelogram with angle  $A = 129^\circ 18'$ . The angle  $B$  is retained in hexagon 1, two sides of which are parallel to the diagonal bisecting  $B$ . Repetition of the triangle formed by diagonal  $AA$  in rhomb 1 gives rhomb 2 from which hexagon 2 may be derived. Agreement between the calculated and the published values for the various angles is satisfactory. The right angles of the quadrilateral have little diagnostic value.<sup>5</sup>

The angles  $A = 129^\circ$ ,  $B = 50^\circ$ ,  $C = 155^\circ$ , and  $D = 115^\circ$  have also been reported for trans azobenzene<sup>2</sup> which, however, is readily distinguished by its intense orange color.

### Acknowledgement

Financial aid from the Faculty Research Fund provided photographic reproductions and is gratefully acknowledged.

### Summary

The illustrations and data collected over half a century for asparagin, when critically compared, tend to confirm the idea that the angles on all such crystals of a flat tabular habit are simply related to each other in accordance with the law of constancy of interfacial angles and the principle of symmetry. One profile angle in connection with the associated geometrical form of the crystal can serve for the calculation of all other compatible angles on related crystal forms and assumes the status of a physical constant for the purpose of identification.

### Zusammenfassung

Die im Verlaufe eines halben Jahrhunderts veröffentlichten Abbildungen und Winkelangaben für Kristalle von Asparagin bestätigen augenscheinlich die Annahme, daß die an dünnen Kristallplättchen beobachteten Winkel in einem einfachen Verhältnis zueinander stehen, das durch das Gesetz von der Konstanz der Kantenwinkel und den Symmetriegrad der jeweiligen Kristallklasse bestimmt ist. Ein einziger Profilwinkel erlaubt die Berechnung aller Winkel, die an verschiedenen ausgebildeten Kristallplättchen einer gegebenen Substanz vorkommen können, und wird dadurch eine physikalische Konstante, die zur Erkennung dienen kann.

### Résumé

Les images et les données numériques angulaires qui ont été publiées depuis un demi siècle relativement aux cristaux d'asparagine établissent de toute évidence l'hypothèse que les angles observés sur des lamelles cristallines minces sont entre eux dans un rapport simple déterminé par la loi de la constance des angles des facettes et par le degré de symétrie de la classe des cristaux considérés. Un unique angle de profil permet le calcul de tous les autres qui sont susceptibles de se présenter sur les lamelles cristallines qui se forment à partir d'une substance donnée; il en résulte qu'il peut être considéré comme une constante physique utilisable pour l'identification de la substance.

### Literature

<sup>1</sup> *H. Behrens*, Mikrochemische Analyse organischer Verbindungen. Leipzig: Voss. 1895-1897; *Behrens-Kley*, Organische mikrochemische Analyse, 2. Aufl. Leipzig: Voss. 1922. p. 361, Fig. 136.

<sup>2</sup> *W. C. McCrone*, *Analyt. Chemistry* **20**, 386 (1948).

<sup>3</sup> *H. Molisch*, Mikrochemie der Pflanze, 3. Aufl. Jena: G. Fischer. 1923. pp. 113, 114, Fig. 43.

<sup>4</sup> *V. A. Poulsen*, *Botanical Microchemistry*. Translated by *Wm. Trelease*. Boston: S. E. Cassino & Co. 1883.

<sup>5</sup> *A. C. Shead*, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **9**, 496 (1937); **10**, 662 (1938).

<sup>6</sup> *O. Tunmann*, *Pflanzenmikrochemie*, 1. Aufl. Berlin: Borntraeger. 1912; *O. Tunmann* and *L. Rosenthaler*, 3. Aufl. Berlin: 1931. pp. 279-282, Fig. 62.

<sup>7</sup> *A. Zimmermann*, *Die botanische Mikrotechnik*, 1. Aufl., Tübingen: H. Laupp. 1892. p. 70; *Botanical Microtechnique*, New York: Henry Holt & Co. 1901. p. 83, Fig. 26. *H. Schneider* und *A. Zimmermann*, *Botanische Mikrotechnik*, 2. Aufl. Jena: G. Fischer. 1922. p. 183, Fig. 121.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

## **Photometrische Bestimmung von Spuren Wasserstoffperoxyd und Kupfer(II)-ionen mit Phlorrhizin**

Von

**L. Erdey und J. Inczédy**

Mit 3 Abbildungen

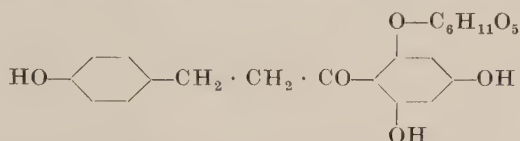
*(Eingegangen am 5. Januar 1959)*

Es ist bekannt, daß das Oxydationspotential des Wasserstoffperoxyds in Anwesenheit gewisser Metallionen größer ist. So wirkt es z. B. bei Anwesenheit von Eisen(II)-ionen in sauren Lösungen viel stärker oxydierend als allein<sup>1</sup>. Man kann diese Tatsache durch die intermediäre Bildung aktiver Radikale erklären<sup>2</sup>. In alkalischer Lösung wird z. B. die oxydierende Wirkung des Wasserstoffperoxyds in Anwesenheit von Kupferspuren stärker. Es gibt Farbreaktionen, die mit Wasserstoffperoxyd nur in Anwesenheit von Kupfer verlaufen. Die Geschwindigkeit der Farbentwicklung hängt von der Menge der anwesenden Kupferspuren ab. Derartige katalytische Farbreaktionen wurden von *Szebellédy* und Mitarbeitern<sup>3-5</sup> zum Nachweis und zur Mikrobestimmung gewisser Metalle herangezogen. Die Größenordnung der so bestimmbaren Ionenkonzentrationen liegt unter der Grenze der gewöhnlichen, photometrischen Bestimmung, etwa bei  $10^{-6}$  Mol/l.

Gibt man zu Kupfer-, Citrat- oder Tartrationen enthaltenden, schwach alkalischen Lösungen Wasserstoffperoxyd, so wird die ursprünglich blaue Lösung nach gewisser Zeit gelbbraun. Die kupfer(II)-ionenhaltige Komplexverbindung geht in eine braune Perverbindung über, die dann ebenso wie das Wasserstoffperoxyd selbst ebenfalls zerfällt<sup>6</sup>. Wir versuchten, das Redoxpotential der schwach alkalischen Wasserstoffperoxydlösung mit und ohne braune Kupferkomplexverbindung mit einer Gold-elektrode zu messen. In Gegenwart der Komplexverbindung ergab sich eine Potentialerhöhung. Da jedoch die Konzentration des aus Kupfer(II)-ionen und Wasserstoffperoxyd stammenden braunen Übergangsproduktes im Vergleich zur Wasserstoffperoxydkonzentration in allen Fällen sehr

gering ist, und weil der an der Elektrode entweichende Sauerstoff die Elektrode stark polarisiert, war keine quantitative Auswertung möglich. Die alkalische Lösung ( $p_H = 10$ ) des Wasserstoffperoxyds wurde in Gegenwart des blauen Kupfer(II)-citratkomplexes vor Erscheinen der braunen Farbe des Übergangsproduktes auch polarographisch untersucht. Im Polarogramm sind drei Stufen unterscheidbar, und zwar die Sauerstoff-, die Kupfer(II)- und die Wasserstoffperoxydstufe. Untersucht man dieselbe Lösung nach Erscheinen des braunen Produktes, so erhält man kein auswertbares Polarogramm, weil diese Verbindung bei einem so stark positiven Potential reduziert wird, daß die entsprechende Stufe mit der in negativer Richtung verschobenen Hydroxylstufe zusammenfällt.

Phlorrhizin ist ein gelbes, kristallisiertes Glykosid der Struktur



und ist in Alkohol und warmem Wasser löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 108 bis 109° C. Die Synthese der Verbindung wurde zuerst von *Zemplén* und *Bognár*<sup>7</sup> durchgeführt. Nach *Lehongre*, *Neumann* und *Lavollay*<sup>8</sup> gibt Phlorrhizin mit Wasserstoffperoxyd eine rote Färbung. Sie beobachteten diese Reaktion beim Studium der alkalischen Zersetzung der Ascorbinsäure. Fügt man zu einer alkalischen Ascorbinsäurelösung Phlorrhizin, so tritt die erwähnte Färbung auf; nach Ansicht der Autoren ist sie durch das bei der Zersetzung der Ascorbinsäure entstehende Wasserstoffperoxyd verursacht. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, daß alkalische Wasserstoffperoxydlösung mit Phlorrhizin dieselbe Färbung gibt. Auf Grund ihrer Versuchsergebnisse empfehlen die Autoren diese Farbreaktion zur kolorimetrischen Wasserstoffperoxydbestimmung unter Anwendung von Pufferlösungen vom  $p_H$ -Wert 9,1.

Da dieses Verfahren viele analytische Vorteile versprach, wurde die Farbreaktion zwischen Phlorrhizin und Wasserstoffperoxyd von uns einer näheren Untersuchung unterzogen. Man konnte nämlich annehmen, daß das als Produkt verschiedener anderer, in alkalischer Lösung verlaufender Oxydationsvorgänge entstehende Wasserstoffperoxyd mit Hilfe dieser Farbreaktion direkt, ohne Ansäuern der Lösung bestimmt werden kann.

### Reagenzien

1. *Phlorrhizinlösung*: 1 g aus heißem Wasser zweimal umkristallisiertes Phlorrhizin wurde in 100 ml Wasser gelöst. Der Zusatz von 1 bis 2 Tropfen 0,1-n Natronlauge begünstigt die Auflösung.

2. Kupfer(II)-sulfatlösung,  $10^{-4}$ -m.
3. Wasserstoffperoxydlösung,  $10^{-4}$ -m.
4. Boraxlösung, 0,1-m.
5. Natronlauge, 0,05-n.
6. Natronlauge, 1-n.

Alle Lösungen wurden aus mit einem Glasapparat dest. Wasser bereitet.

Zuerst wurde die Farbreaktion mit gleichbleibenden Mengen Kupfer(II), Wasserstoffperoxyd und Phlorrhizin bei verschiedenen pH-Werten mit Hilfe des Pulfrich-Photometers untersucht. Die Farblösungen dieser

Versuchsserie wurden jeweils hergestellt aus: 0,5 ml  $10^{-3}$ -m Kupfer(II)-sulfatlösung, 0,4 ml  $10^{-3}$ -m Wasserstoffperoxydlösung, 8 ml 1%iger Phlorrhizinlösung, 0,5 ml 0,1-m Boraxlösung mit einer entsprechenden Menge Natronlauge. Diese Mischung wurde mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Die pH-Kontrolle erfolgte elektrometrisch unter Anwendung einer Glas- und einer Kalomel-elektrode. Wir fanden, daß bei verschiedenen pH-Werten verschiedene Färbungen entstehen.

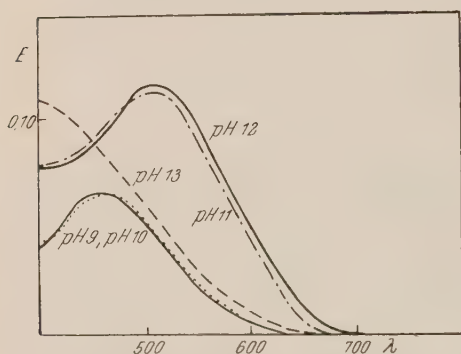


Abb. 1. Absorptionskurven der Phlorrhizin-Wasserstoffperoxyd-Farbreaktion bei verschiedenen pH-Werten

Die entsprechenden Absorptionskurven sind in Abb. 1 dargestellt. Wie ersichtlich, liegt das Absorptionsmaximum der Lösungen vom pH 9 bis 10 bei 460 nm, der Lösung vom pH 12 bei 500 nm.

### Bestimmung geringer Mengen Wasserstoffperoxyd

Gemäß diesen Vorversuchen fügten wir zu Kupfer(II)-ionen enthaltenen Phlorrhizinlösungen vom pH 12 verschiedene Mengen Wasserstoffperoxyd. Die Lösungen enthielten 0,25 ml  $10^{-3}$ -m Kupfer(II)-sulfatlösung, 4 ml 1%ige Phlorrhizinlösung, 2,5 ml 0,05-n Natronlauge, 0,25 ml 0,1-m Boraxlösung und je Ansatz in steigender Menge 0,0, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5 ml  $10^{-3}$ -m Wasserstoffperoxydlösung in 25 ml Endvolumen. Wir notierten den Zeitpunkt des Zusammengießens der Lösungen und bestimmten dann halbstündlich die Extinktionswerte der Lösungen unter Verwendung des Filters S 50 des Pulfrich-Photometers. Die Ergebnisse

der Messungen sind in Abb. 2 dargestellt. Wie daraus ersichtlich, stehen die zu gleicher Zeit gemessenen Extinktionswerte untereinander im gleichen Verhältnis wie ihre zugehörigen Wasserstoffperoxydkonzentrationen. Die Versuche zeigen, daß das Verfahren in unserer Modifizierung zur Wasserstoffperoxydbestimmung empfindlicher und sicherer ist als die ursprüngliche Methode von *Lehongre* und Mitarbeitern, die bei  $pH \sim 9$  die in Abwesenheit von Kupfer(II)-sulfat entstehende Farbe zur Bestimmung benützten. Nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen beeinflussen die Kupfer(II)-ionen die Farbentwicklung. Nach der Meinung von *Lehongre* und Mitarbeitern beruht die Farbreaktion der alkalischen Phlorrhizinslösung mit Wasserstoffperoxyd auf der Enolisierung des Glykosids durch die Lauge und dessen nachfolgende Oxydation zu Chinon.

Wir nehmen an, daß diese Oxydation durch die Kupferionen unter Bildung von Übergangsprodukten begünstigt wird. Unserer Meinung nach liefern die Kupferionen auch eine stabile Komplexverbindung mit dem oxydierten Produkt. Diese Komplexbildung erklärt die in Anwesenheit von Kupfer(II)-ionen erfolgende Vertiefung der Farbe. Während bei  $pH 12$  das infolge der Reaktion zwischen den Kupfer(II)- und den Perhydroxylionen

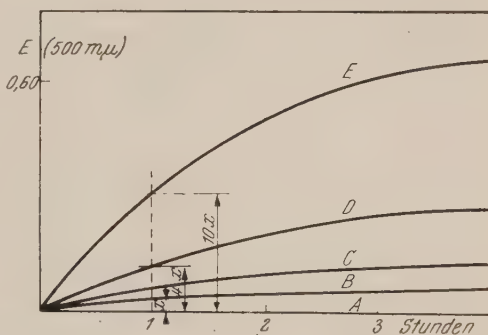


Abb. 2. Extinktionskurven bei verschiedenen Wasserstoffperoxydkonzentrationen. A 0,0-m, B  $10^{-6}$ -m, C  $2 \cdot 10^{-5}$ -m, D  $4 \cdot 10^{-5}$ -m, E  $10^{-4}$ -m

entstehende  $HO_2$ -Zwischenprodukt die Oxydation des Phlorrhizins begünstigt, spielt bei  $pH 9$  wahrscheinlich der stabilere Komplex des braunen Kupferperoxyds mit Phlorrhizin eine Rolle<sup>6</sup>. Da die üblichen Reagenzien und auch das dest. Wasser der meisten Laboratorien gewisse Kupfer(II)-spuren enthalten, schien es uns zweckmäßig, diese Unsicherheit durch Zusatz bekannter und gleicher Mengen Kupfer(II)-sulfatlösung zu beseitigen. Die Anwendung geringer Mengen Kupfer(II)-sulfats gestaltet die Wasserstoffperoxyd-Phlorrhizinfarbreaktion empfindlicher. Nach unseren Ergebnissen kann man unter den angegebenen Bedingungen Wasserstoffperoxyd auch noch in einer Konzentration von  $10^{-8}$  Mol/l bequem photometrieren.

Weitere Versuche zeigten, daß die Extinktion außer von der Zeit und der Kupfer- und Wasserstoffperoxydkonzentration auch noch von der Phlorrhizinkonzentration abhängig ist. Zur Wasserstoffperoxydbestimmung muß man also eine konstante Kupfer- und Wasserstoffperoxydkonzentration sicherstellen.

*Arbeitsvorschrift*

In drei 25-ml-Meßkolben bringt man 0,25 ml  $10^{-3}$ -m Kupfer(II)-sulfatlösung, 0,25 ml 0,1-m Boraxlösung, 4 ml 1%ige Phlorrhizinlösung und 2,5 ml 0,05-n Natronlauge. Zu zwei Ansätzen fügt man verschiedene bekannte Mengen einer  $10^{-3}$ -m Wasserstoffperoxydlösung, den dritten Ansatz versetzt man mit einem gemessenen Anteil der zu bestimmenden Wasserstoffperoxydlösung. Man wählt zweckmäßig die bekannten Wasserstoffperoxydmengen so, daß die zu bestimmende Konzentration zwischen die zwei bekannten Konzentrationen fällt. Den Kolbeninhalt ergänzt man sogleich mit Wasser bis zur Marke, schüttelt um und notiert die Zeit. Nun mißt man alle 20 Minuten die Extinktionswerte der Lösungen unter Vorschalten des Filters S 50 im Pulfrich-Photometer, trägt die Extinktionen als Funktion der Zeit auf und berechnet aus dem zu einem bestimmten geeigneten Zeitpunkt gehörenden Verhältnis der Extinktionen unter Berücksichtigung des Volumens der zu bestimmenden Lösung deren Wasserstoffperoxydkonzentration nach der Gleichung

$$x = \frac{E_x \cdot n \cdot A}{E_A \cdot C}$$

$x$  = Konzentration der unbekannten  $H_2O_2$ -Lösung

$C$  = Volumen der unbekannten  $H_2O_2$ -Lösung

$E_x$  = Extinktionswert der unbekannten  $H_2O_2$ -Lösung

$n$  = Konzentration der  $H_2O_2$ -Stammlösung ( $10^{-3}$ )

$A$  = Volumen der  $H_2O_2$ -Stammlösung ( $10^{-3}$ )

$E_A$  = Extinktionswert der  $H_2O_2$ -Stammlösung ( $10^{-3}$ ).

Zur Kontrolle berechnet man das Ergebnis auch mit den Daten des zweiten Ansatzes.

*Bemerkung.* Bei der oben angegebenen Zusammensetzung der Lösungen besteht keine vollständige Proportion mehr zwischen den Extinktionswerten, wenn die Wasserstoffperoxydkonzentration im Endvolumen mehr als  $10^{-4}$  Mol/l beträgt. In diesem Falle verdünnt man die Lösungen vorher. Die Farbreaktion ist für Wasserstoffperoxyd spezifisch. Hypobromit, Hypochlorit, Persulfat, Permanganat sowie eine Lösung, die 2 Stunden lang mit Sauerstoff gesättigt wurde, gaben mit alkalischer Phlorrhizinlösung obiger Zusammensetzung keine Färbung.

**Bestimmung geringer Mengen Kupfer(II)-ionen in alkalischer Lösung**

Die beschriebene Farbreaktion konnte auch mit Erfolg zur Bestimmung von Kupfer(II)-spuren herangezogen werden. Während in Lösungen vom  $pH$  12 die Extinktionen mit den Kupfer(II)-mengen nicht proportional zunehmen, besteht bei  $pH$  9 eine solche Proportionalität. Die hier entstehende Färbung ist nicht rot, sondern gelb, ihr Absorptions-

maximum liegt bei 460 nm (Abb. 1); daher wurde das Filter S 47 zu den Messungen benützt. Versuche, wobei die Kupferkonzentration verschieden [0,0, 0,1, 0,5, 1,0 ml  $10^{-3}$ -m Kupfer(II)-sulfatlösung], die Menge der anderen Komponenten jedoch konstant (0,25 ml 0,1-m Boraxlösung, 8 ml 1%ige Phlorrhizinlösung und 2 ml  $10^{-3}$ -m Wasserstoffperoxydlösung auf 25 ml Endvolumen) waren, gaben die in Abb. 3 dargestellten Extinktions-Zeitkurven. Die Zunahme der Extinktionswerte innerhalb 2 Stunden ist der Kupfer(II)-ionenkonzentration proportional. Auch noch bei einer Kupferkonzentration von  $4 \cdot 10^{-6}$  Mol/l wurden gut wahrnehmbare Extinktionszunahmen erhalten.

#### Arbeitsvorschrift

In drei 25-ml-Meßkolben bringt man 0,25 ml 0,1-m Boraxlösung und 8 ml 1%ige Phlorrhizinlösung. Danach versetzt man zwei Ansätze mit verschiedenen, jedoch bekannten Mengen einer  $10^{-3}$ -m Kupfer(II)-sulfatlösung. Zu dem dritten Ansatz pipettiert man einen Anteil der zu bestimmenden Kupferlösung. Man wählt das Volumen der bekannten Kupfersulfatlösungen so, daß die zu bestimmende Kupferkonzentration zwischen die beiden bekannten Konzentrationen fällt. Endlich fügt man noch jedem Ansatz 2 ml  $10^{-3}$ -m Wasserstoffperoxydlösung zu, füllt sogleich mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und notiert die Zeit. Nun mißt man alle 20 Minuten die Extinktionswerte der Lösungen unter Vorschalten des Filters S 47 im Pulfrich-Photometer, trägt die Extinktionen als Funktion der Zeit auf und berechnet wie im Falle der Wasserstoffperoxydbestimmung nach folgender Gleichung:

$$y = \frac{E_y \cdot m \cdot B}{E_B \cdot D}$$

$y$  = Konzentration der unbekannten Cu(II)-Lösung

$D$  = Volumen der unbekannten Cu(II)-Lösung

$E_y$  = Extinktionswert der unbekannten Cu(II)-Lösung

$m$  = Konzentration der Cu(II)-Stammlösung

$B$  = Volumen der Cu(II)-Stammlösung

$E_B$  = Extinktionswert der Cu(II)-Stammlösung.

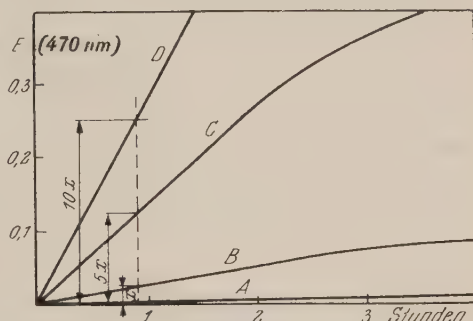


Abb. 3. Extinktionskurven bei verschiedenen Kupferkonzentrationen, pH = 9. A 0,0-m, B  $4 \cdot 10^{-6}$ -m, C  $2 \cdot 10^{-5}$ -m, D  $4 \cdot 10^{-5}$ -m

Zur Kontrolle führt man die Berechnung mit den Daten der anderen Vergleichslösung ebenfalls aus.

*Bemerkung.* Die Farbreaktion ist nach unseren Untersuchungen spezifisch für Kupfer(II)-ionen; Eisen(III)-, Chrom(III)-, Mangan(II)-, Nickel(II)- und Cobalt(II)-ionen geben sie nicht. In Anwesenheit zehnfacher Mengen von Eisen- und Chromionen stört die Ausscheidung des Hydroxydniederschlags. Dies kann eventuell durch Zusatz von Citrat- oder Tartrationen vermieden werden; in diesem Falle färbt sich jedoch die Grundleistung. Größere Mengen von Mangan(II)-ionen stören ebenfalls infolge der Ausscheidung von Mangandioxyd.

### Zusammenfassung

Die empfindliche Farbreaktion des Phlorrhizins mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Kupfer(II)-ionen ist zur photometrischen Bestimmung von Wasserstoffperoxyd bei  $p_H$  12 geeignet. Bei  $p_H$  9 kann man auf ähnlichem Wege Spuren von Kupfer(II)-ionen bestimmen.

### Summary

The sensitive color reaction of phlorrhizin with hydrogen peroxide in the presence of copper(II) ions is suitable for the photometric determination of hydrogen peroxide at  $p_H$  12. Traces of copper(II) ions can be determined in a similar fashion at  $p_H$  9.

### Résumé

La réaction colorée sensible de la phlorrhizine et de l'eau oxygénée en présence d'ions cuivreux est approprié à la détermination photométrique de l'eau oxygénée à  $p_H$  12. A  $p_H$  9 il est possible de déterminer de même façon des traces d'ions cuivreux.

### Literatur

- <sup>1</sup> H. J. H. Fenton, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 899 (1894).
- <sup>2</sup> J. H. Baxendale, M. G. Evans und G. S. Park, Trans. Faraday Soc. **42**, 155 (1946).
- <sup>3</sup> L. Szebellédy und M. Ajtai, Magyar Kémiai Folyóirat **44**, 99 (1938).
- <sup>4</sup> I. Szeredy, Inaugurationsdissertation, Budapest 1939.
- <sup>5</sup> J. Bognár, Inaugurationsdissertation, Budapest 1941.
- <sup>6</sup> L. Erdey und J. Inczédy, Acta Chim. Hung. **17**, 93 (1958).
- <sup>7</sup> G. Zemplén und R. Bognár, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1040 (1942).
- <sup>8</sup> G. Lehongre, J. Neumann und J. Lavollay, Bull. soc. chim. biol. **32**, 1023 (1950).

Ammoniaklaboratorium/Analytisches Laboratorium  
der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A. G., Ludwigshafen/Rhein

## **Bestimmung kleiner Fluormengen in tonerdehaltigen Materialien**

Von

**E. Abrahamezik und W. Merz**

Mit 2 Abbildungen

*(Eingegangen am 7. Januar 1959)*

Die in der Makroanalyse üblichen Fällungen der Fluorionen als Calciumfluorid, Bleifluorid oder als Bleichlorofluorid sind wegen der nicht unerheblichen Löslichkeit dieser Salze selbst und wegen des löslichkeitserhöhenden Einflusses anderer Ionen zur Bestimmung kleiner und kleinster Mengen Fluor nicht geeignet. Auch die in der neueren Literatur beschriebenen gravimetrischen Verfahren durch Fällung der Fluorionen mit Organometallverbindungen, insbesondere mit Trialkyl- oder Triarylzinnchlorid, wie sie z. B. von *N. Allen* und *N. Furman*<sup>1</sup> empfohlen und von *H. Balczó* und *H. Schiffner*<sup>2</sup> in die Mikroanalyse eingeführt wurden, sind zur *Spuren*-Bestimmung in anorganischen Materialien nur schlecht geeignet. Obwohl gerade die Fällung der Fluorionen mit Triphenylzinnchlorid wegen des sehr günstigen Umrechnungsfaktors von 0,05 und der relativ hohen Selektivität sehr aussichtsreich erschien, mußten wir dieses Verfahren der Zweiphasenfällung nach eingehenden Untersuchungen als für unsere Zwecke unbrauchbar zurückstellen. Dasselbe gilt für die Vielzahl der beschriebenen nephelometrischen, turbidimetrischen und kolorimetrischen Verfahren, die zufolge ihrer großen Störanfälligkeit am wenigsten verlässlich sind. So blieb als letzter Ausweg die Destillation mit anschließender maßanalytischer Gehaltsbestimmung.

Angeregt durch die Vielzahl der Verbesserungen der Willard-Winterschen Methode<sup>3</sup> im Makrobereich versuchten wir, dieses Verfahren zur Bestimmung kleiner Fluorgehalte anzuwenden. Schon die ersten orientierenden Versuche zeigten, daß dies prinzipiell möglich ist, daß jedoch so hohe Aluminiumgehalte, wie sie in Tonerdeproben, z. B. Katalysatoren mit Tonerde als Trägermaterial, vorliegen, störend wirken. Eine un-

mittelbare Bestimmung der Fluorionen, also ohne vorherige Abtrennung von den Begleitonen ist demnach in solchen Materialien nicht möglich.

Wir versuchten deshalb, auf indirektem Wege weiterzukommen und das Fluor vor der eigentlichen Destillation von der Hauptmenge Aluminium zu befreien. Das große Komplexbildungsbestreben der Fluorionen macht eine Abtrennung von großen Aluminiummengen durch Destillation mit Perchlorsäure unmöglich. Außerdem sind die Fluoride des Bors und Arsens, sowie in geringem Ausmaße diejenigen des Chroms, Selens, wie auch des Antimons und Mangans mit Perchlorsäure flüchtig. Diese Tatsache ist besonders bei der Fluorbestimmung in tonerdehaltigen Katalysatoren zu berücksichtigen.

So war zunächst ein Verfahren zu entwickeln, das eine selektive und auch rasche Abtrennung des Fluors von den störenden Begleitonen vor der Destillation mit Perchlorsäure, die sich in keinem Falle umgehen läßt, ermöglicht. Eine einfache Fällung der Begleitonen mit verd. Ammoniak als Hydroxyde, ist nur beim Eisen möglich, da sich nur diese Ionen quantitativ aus ihren Fluorkomplexen abtrennen lassen. Aluminium dagegen wird je nach der vorhandenen Fluormenge nur zu einem mehr oder weniger großen, keinesfalls ausreichenden Anteil ausgefällt. Auch die Fällung der Aluminiumionen mit Oxin in alkalischer Lösung und Entfernung des Aluminiumoxinats durch Ausschütteln mit Chloroform<sup>4</sup> sowie die Abscheidung des Aluminiums durch Mitfällen mit Zinkhydroxyd<sup>5</sup> oder der Aufschluß der Probe mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Zinnoxid<sup>6</sup> sind bei so hohen Aluminiumgehalten nicht anwendbar, da sie zu unkontrollierbaren Fluorverlusten führen.

Da es also unmöglich ist, die störende Hauptmenge abzutrennen und die zu bestimmende Nebenmenge quantitativ in Lösung zu halten, bleibt nur der zweite Weg, die Nebenmenge aus der Substanz auf irgend eine Weise zu isolieren, ohne erst den Hauptbestandteil abzuscheiden.

Orientierende Versuche\* zum Aufschluß der Substanz mit gleichzeitiger Abtrennung der Fluorionen unter Anwendung einer Hydrogensulfatschmelze lieferten sehr befriedigende Ergebnisse, so daß es lohnend schien, dieses Verfahren zu einer Trennmethode auszuarbeiten. Darüber soll im folgenden kurz berichtet werden.

## Methodik

### Aufschluß

Materialien, die zum größten Teil oder auch vollständig aus Tonerde bestehen, werden beim Zusammenschmelzen mit Natrium- oder Kaliumhydrogensulfat vollständig aufgeschlossen. Aus fluorhaltigen Tonerde-

---

\* Ausgeführt von Herrn Stöfler, dem wir für seine Mitarbeit herzlich danken.

produkten läßt sich das Fluor durch Behandeln mit diesem Flußmittel als Fluorwasserstoff austreiben. Kieselsäurehaltige Proben oder Fluosilikate geben bei dieser Behandlung Siliciumtetrafluorid. Die Wirksamkeit von Hydrosulfat beginnt jedoch erst beim Erwärmen über  $300^{\circ}\text{C}$ , wenn es unter Abgabe von Wasser in Pyrosulfat übergeht.

Man verwendet daher als Aufschlußmaterial am besten direkt Pyrosulfat, das durch Schmelzen von Hydrosulfat in einer Platinschale leicht hergestellt werden kann. Außerdem besteht bei Verwendung von Alkalihydrosulfat die Gefahr, daß der entweichende Wasserdampf

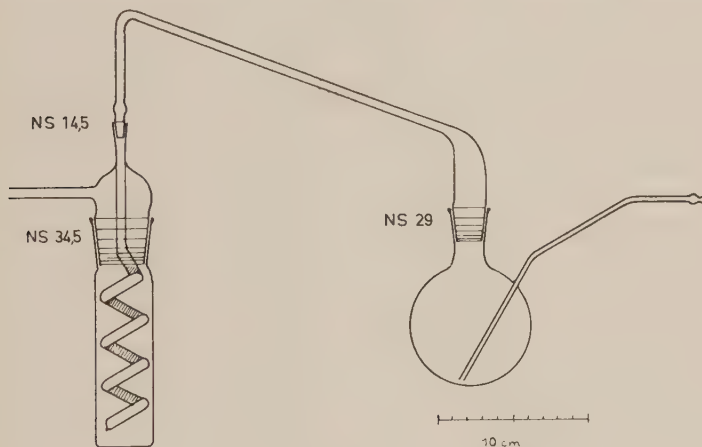


Abb. 1. Aufschlußapparatur aus Quarzglas

flüchtige Metallfluoride mitreißt und zudem zu starkem Schäumen der schmelzenden Masse führt. Auch haben eingehende Versuche gezeigt, daß es nicht gleichgültig ist, ob man Natrium- oder Kaliumpyrosulfat als Schmelzmittel verwendet. Natriumpyrosulfat hat zwar gegenüber dem Kaliumsalz den Vorteil, höher zu schmelzen und auch mit Aluminium leichter lösliche Komplexsalze zu bilden. Der Nachteil des Natriumsalzes besteht aber darin, daß es infolge der Bildung von Krusten auf der Oberfläche der Schmelze schwerer mit dem aufzuschließenden Material reagiert und vor allem das Austreten gasförmiger Reaktionsprodukte erschwert. Dies ist in unserem Falle von größter Bedeutung, da wir ja durch die Schmelze eine quantitative Abtrennung des Fluors durch Austreibung als Fluorwasserstoff erreichen wollen. Wir verwenden daher Kaliumpyrosulfat als Aufschlußmittel.

Das Hauptproblem war nun die apparative Anordnung zur quantitativen Austreibung von Fluorwasserstoff aus der Schmelze. Zu diesem Zwecke haben wir eine einfache, geschlossene Apparatur aus Quarzglas konstruiert, wie sie in Abb. 1 wiedergegeben ist. Sie besteht

aus einem Rundkolben, in den seitlich ein Einleitungsrohr eingeschmolzen ist, das bis auf den Boden des Kolbens reicht; des weiteren aus einem Schliffübergang und einer Waschflasche zur Absorption des übergetriebenen Fluorwasserstoffes.

Zur Theorie des Aufschlusses sei noch bemerkt, daß das beim Schmelzen von Kaliumpyrosulfat entstehende Schwefeltrioxyd allein nicht ausreicht, um den gebildeten Fluorwasserstoff mitzureißen und quantitativ in die Vorlage überzutreiben. Daher führen wir das Einleitungsrohr direkt in die Schmelze ein und blasen mit einem kräftigen Luftstrom den Fluorwasserstoff zusammen mit dem Schwefeltrioxyd in die Waschflasche, die als Absorptionslösung 1-n Natronlauge enthält. Diese ist mit Phenolphthalein als Indikator versetzt, damit ein eventuelles Sauerwerden der alkalischen Vorlage durch größere Mengen übergegangenen Schwefeltrioxydes verhindert werden kann.

Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch, zu starkes und vor allem zu rasches Erhitzen der Schmelze zu vermeiden. Andererseits führt zu schwaches Erhitzen ebenfalls nicht zum Ziele, da die Wirkung des Pyrosulfates gerade auf der Abgabe von Schwefeltrioxyd an die aufzuschließende Substanz beruht. Die optimale Temperatur schwankt je nach Art der Substanz zwischen 750 und 850° C.

Wesentlich ist ferner, daß die Dauer der Einwirkung nicht zu kurz bemessen wird, da sonst kein vollständiger Aufschluß erzielt wird. Das Ende des Aufschlusses zeigt sich meist nach 10 bis 15 Minuten am Durchsichtigwerden der Schmelze. Man läßt anschließend im Luftstrom erkalten, wodurch gleichzeitig die Hauptmenge Schwefeltrioxyd aus dem Luftraum in der Waschflasche wieder ausgetrieben wird.

Mit diesem Aufschlußverfahren war es nun möglich, selbst geringste Spuren von Fluor aus tonerdehaltigem Material quantitativ auszutreiben und so von der Hauptmenge störender Begleitonen zu befreien.

Das alkalische Destillat wird zur Entfernung von Schwefeldioxyd mit Perhydrol versetzt und weitestgehend eingedampft. Daran kann die eigentliche Destillation mit Perchlorsäure angeschlossen werden.

#### *Destillation*

Reproduzierbare Fluorwerte sind ohne Destillation nicht zu erzielen, da bei der Abtrennung der Fluorionen durch den Pyrosulfataufschluß stets Spuren Begleitonen in die Absorptionslösung gelangen und bei einer nachfolgenden Titration den Indikatorumschlag stören.

Für die Destillation verdient Perchlorsäure vor verd. Schwefelsäure den Vorzug, da die Perchlorate meist leichter löslich sind als die entsprechenden Sulfate. So werden einerseits störende Niederschläge im Zersetzungskolben, anderseits ein Übergehen die Titration störender Schwefelsäure vermieden.

In Anlehnung an die Willard-Wintersche Destillationsmethode<sup>3</sup> haben wir unter Berücksichtigung der vielen Verbesserungsvorschläge, wie sie in der neueren Literatur, insbesondere für den Mikrobereich von *H. Ballczo* und Mitarbeitern<sup>7,8</sup> beschrieben sind, eine einfache Wasserdampf-

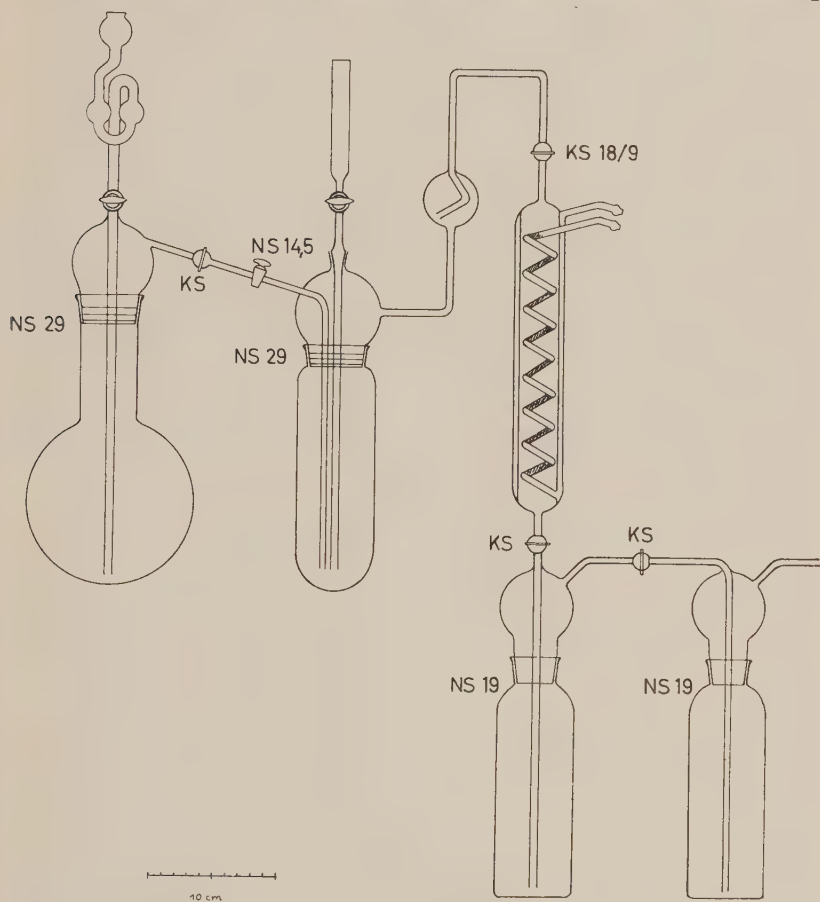


Abb. 2. Destillationsapparatur

Vakuumdestillationsapparatur\* entwickelt, die in Abb. 2 wiedergegeben ist. Sie besteht aus vier Hauptteilen:

1. einem Dampfentwicklerkolben mit Steigrohr und Hahn;
2. dem Destillationsteil mit dem zylindrischen Destillationsgefäß und Normalschliffaufsatz mit Einfülltrichter und Übergängen zum Dampfentwickler einerseits und zum Kühler anderseits;

\* Aufschluß- und Destillationsapparatur werden von der Firma Paul Haack, Wien IX, Garnisongasse 3, hergestellt.

3. einem Intensivkühler, bei dem nicht nur durch die Außenwand, sondern zusätzlich durch eine Kühlwasser führende Innenwendel gekühlt wird;

4. zwei Waschflaschen mit Absorptionslösungen.

Die einzelnen Teile der Apparatur sind zur Vermeidung von Spannungen mit Kugelschliffen verbunden.

In das Destillationsgefäß wird die eingengte, mit Perchlorsäure versetzte Probelösung eingebracht. In den Übergang zwischen Destillationsgefäß und Kühler ist zur Absorption von Halogenen und Schwefel eine Rolle aus blankem Silberdrahtnetz eingeführt. Die erste Waschflasche enthält 25 ml dest. Wasser, das während der Destillation gekühlt wird und so bereits die Hauptmenge des übergehenden Fluorwasserstoffs absorbiert. Die zweite Waschflasche enthält als Absorptionslösung und Sperrflüssigkeit 25 ml 0,1-n Natronlauge. Über die zweite Waschflasche wird ein Wasserstrahlvakuum von 15 bis 20 mm Hg angelegt, wodurch die Destillationsdauer verkürzt und auch die Menge des Destillates verringert wird.

Das zur vollständigen Erfassung der gesamten Fluormenge notwendige Destillationsvolumen haben wir in längerer Versuchsreihe in Übereinstimmung mit *J. B. Rickson*<sup>9</sup> sowie *H. Balczó* und *O. Kaufmann*<sup>7</sup> zu mindestens 200 ml ermittelt. Der Wasserdampfstrom wurde dabei so geregelt, daß in etwa 15 Minuten 100 ml überdestillieren, die gesamte Destillationsdauer also etwa eine halbe Stunde beträgt. Es hat sich allerdings als nötig erwiesen, die Destillation so lange fortzusetzen, bis das Destillat, mit Thoriumnitrat titriert, den Blindwert ergibt. In manchen Fällen sind daher größere Destillationsvolumina nötig.

Wir destillieren aus einer zu Beginn an Perchlorsäure etwa 20%igen Lösung und haben eine Endkonzentration von ungefähr 40%.

Bei der Abtrennung der Fluoride aus dieser stark sauren Lösung erfolgt die Destillation — wie schon *F. Richter*<sup>10</sup> erkannt hat — nicht über die Fluorkieselsäure. Dabei spielt allerdings auch die Konzentration an Fluorionen eine Rolle. Ist diese (nach Untersuchung von *F. Richter*<sup>10</sup>) kleiner als 13,3%, wie es ja für alle mikroanalytischen Fluorbestimmungen zutrifft, wird fast ausschließlich Fluorwasserstoff gebildet, weshalb Glas und Quarz nicht angegriffen werden und sich demnach auch ein Zusatz von Quarzpulver zum Destillationsgut erübrigt. In die Vorlage gelangen so praktisch nur Spuren von Kieselsäure, die kolloidal vorliegen und die Titration nicht stören.

### Titration

Zur Endbestimmung wird das gesammelte Destillat mit Perchlorsäure neutralisiert, mit Monochloressigsäure auf  $p_H$  2,6 bis 3,4 abgepuffert und in bekannter Weise mit 0,01-n (bei sehr geringen Mengen 0,001-n) Thorium-

nitratlösung titriert. Als Indikator verwenden wir den von *H. Ballczo*<sup>11</sup> vorgeschlagenen Mischindikator aus alizarinsulfosaurem Natrium und Methylenblau. Zur Bestimmung kleinster Fluormengen führen wir die von *H. Ballczo* und *O. Kaufmann*<sup>7</sup> vorgeschlagene Kombinationstitration (Doppeltitration) aus und vermeiden so jeden Indikatorfehler.

Die Erfassungsgrenze des beschriebenen Verfahrens liegt bei Anwendung von 1 g tonerdehaltiger Substanz bei 0,0005% F, bei kleineren Einwaagen bei etwa 0,001% F. Die Genauigkeit der Methode beträgt 2% relativ, bei Fluorgehalten unter 10<sup>-3</sup>% etwa 5% relativ.

Die von uns ermittelte Arbeitsweise zur Bestimmung kleiner Fluormengen zeichnet sich durch Einfachheit, Schnelligkeit und Selektivität aus und ist somit für Serienanalysen von Tonerdeprodukten, z. B. tonerdehaltigen Katalysatoren, wie sie bei uns in großer Zahl anfallen, sehr geeignet. Auch die Reproduzierbarkeit der Werte ist sehr gut. Die Ergebnisse einiger Testanalysen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Zur Analyse wurde dabei eine definierte Menge Fluor (als Natriumfluorid) zusammen mit jeweils 1 g Aluminiumoxyd p. a. aufgeschlossen und bestimmt\*.

Tabelle 1

| mg Fluor |          | Fehler |            |
|----------|----------|--------|------------|
| gegeben  | gefunden | mg     | Relativ. % |
| 3,67     | 3,60     | — 0,07 | — 1,9      |
| 3,27     | 3,23     | — 0,04 | — 1,2      |
| 2,81     | 2,74     | — 0,07 | — 2,5      |
| 1,84     | 1,87     | + 0,03 | + 1,6      |
| 1,40     | 1,38     | — 0,02 | — 1,4      |
| 1,23     | 1,26     | + 0,03 | + 2,4      |

### Arbeitsvorschrift

#### Reagenzien

Kaliumpyrosulfat: Ein kleiner Vorrat wird durch Schmelzen von Kaliumhydrogensulfat p. a. in einer Platinschale hergestellt und vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt. Das Erhitzen ist nach Beendigung des Aufschäumens der Schmelze noch bis zum ersten Auftreten weißer Nebel fortzusetzen;

Natronlauge, 1-n und 0,1-n;

Wasserstoffperoxyd, 30%ig;

Perchlorsäure, a) 35%ig, hergestellt durch Verdünnen 70%iger Säure, Merck p. a.,  $d = 0,167$ , mit dest. Wasser; b) 10%ig, hergestellt durch Verdünnen 70%iger Säure;

\* Herrn *Gailing* danken wir für seine zuverlässige experimentelle Mitarbeit.

Monochloressigsäurepuffer, pH 2,6 bis 3,4. (Die Haltbarkeit der Lösung ist begrenzt.) 47,24 g Monochloressigsäure werden in 500 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst; von dieser Lösung werden 200 ml mit 198 ml n NaOH versetzt und nach nochmaliger Zugabe von 200 ml obiger Lösung mit dest. Wasser auf 1000 ml aufgefüllt;

Thoriumnitratlösung, 0,01-n oder 0,001-n; 1,3805 bzw. 0,13805 g  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  werden in 1000 ml Wasser gelöst;

Indikatorlösung, 1. 0,125 g alizarinsulfosaures Natrium in 100 ml dest. Wasser. 2. 0,01 g Methylenblau in 100 ml dest. Wasser. Aliquote Teile beider Lösungen werden vor Gebrauch vereinigt und auf das fünffache Volumen mit dest. Wasser verdünnt.

### Ausführung

*Aufschluß:* 1 g der gut zerkleinerten fluorhaltigen Tonerdeprobe wird mit der etwa 15fachen Menge Kaliumpyrosulfat vermengt und in den Kolben der Aufschlußapparatur eingebracht. Bei der Analyse technischer Produkte ist in vielen Fällen ein größerer Überschuß an Flußmittel nötig. In jedem Falle soll die Schmelze völlig klar sein. Die Waschflasche wird mit ungefähr 75 ml 1-n NaOH, der einige Tropfen Phenolphthalein als Indikator zugesetzt sind, gefüllt und mittels des Quarzüberganges an den Aufschlußkolben angeschlossen. Nun wird der Luftstrom angestellt und der Kolben mit einem Gebläse erhitzt. Dabei soll aber die Temperatur nur allmählich bis zur hellen Rotglut gesteigert werden. Die Schmelze ist nach 10 bis 15 Minuten völlig klar. Man unterbricht das Erhitzen und läßt im Luftstrom kurz abkühlen. Dabei kondensiert im Übergang etwas Schwefelsäure, die durch nochmaliges Erhitzen der Schmelze auf helle Rotglut quantitativ in die Vorlage übergetrieben wird. Nun läßt man im Luftstrom völlig erkalten und treibt schließlich durch Erhöhen der Strömungsgeschwindigkeit der Luft die Hauptmenge Schwefeltrioxyd aus dem Luftraum der Vorlage aus.

Die alkalische Lösung wird quantitativ aus der Waschflasche in ein entsprechend großes Becherglas übergespült, mit 3 ml Perhydrol versetzt und zur Zerstörung des noch vorhandenen Schwefeldioxyds auf dem Sandbad auf 10 bis 15 ml eingedampft.

*Destillation:* Die eingeengte, alkalische Lösung wird nun mit dest. Wasser quantitativ in das Destillationsgefäß übergespült und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dazu wird zunächst das Wasser im Dampfentwicklungskolben bis zum Sieden erhitzt und anschließend das Gefäß mit der Probelösung mittels Schliff, der mit Wasser befeuchtet wurde, angeschlossen; desgleichen die beiden Waschflaschen, von denen die erste mit 25 ml dest. Wasser und die zweite mit 25 ml 0,1-n Natron-

lauge gefüllt ist. Während des Destillationsvorganges werden die beiden Waschflaschen mit Eiswasser gekühlt. Nun wird das Vakuum angeschlossen und durch den Scheidetrichter solange 35%ige Perchlorsäure zur Probeflösung zugetropft, bis das in der Lösung enthaltene Phenolphthalein von Rot nach Farblos umschlägt, die Lösung also neutral ist. Dann gibt man weitere 15 ml 35%ige Perchlorsäure zu, so daß eine Endkonzentration an Säure von etwa 20% vorliegt. Durch die saure Probeflösung wird nun 10 Minuten lang Wasserdampf durchgeleitet. Anschließend wird die Wasserdampffzufuhr gedrosselt und das Destillationsgefäß bis zum Sieden der Perchlorsäure direkt mit dem Gasbrenner erhitzt. Zur Erkennung des Siedepunktes der Perchlorsäure haben wir auf ein Thermometer in der Apparatur verzichtet und benutzen die Tatsache, daß bei der Siedetemperatur das in der Lösung befindliche Phenolphthalein verkohlt. Ist der Siedepunkt erreicht, so wird durch Öffnen des Hahnes die volle Wasserdampffzufuhr wieder hergestellt und nochmals 10 Minuten Dampf durchgeleitet.

Während der folgenden Vorbereitung des Hauptdestillates zur Titration werden nochmals 50 ml überdestilliert, die sofort nach dem im Abschnitt „Titration“ beschriebenen Verfahren titriert werden. Wird bei dieser Titration ein höherer Wert als der Blindwert erhalten, so wird abermals eine Portion von 50 ml überdestilliert und diese Operation nötigenfalls solange wiederholt, bis der Blindwert erreicht wird.

*Titration:* Zur Titration vereinigt man die alkalisch reagierenden Hauptdestillate (zusammen etwa 200 ml) aus beiden Waschflaschen und dampft auf ungefähr 50 ml ein. Zu diesen eingecengten Hauptdestillaten bzw. den 50 ml der Nachdestillate oder des Blindwertes fügt man 1 ml der verd. Indikatorlösung. Nach Neutralisation mit 10%iger Perchlorsäure gibt man 6 ml Monochloressigsäure-Pufferlösung hinzu, wonach der  $p_H$ -Wert zwischen 2,6 und 3,4 liegen soll.

Nun wird mit 0,01-n bzw. 0,001-n Thoriumnitratlösung (je nach Fluorgehalt) titriert. Zur besseren Erkennung des Farbumschlages geht man dabei so vor, daß man unter das Titriergefäß eine weiße Unterlage (Filtrierpapier) bringt und tropfenweise titrierend den Farbumschlag von Grün nach Grauviolett in der Aufsicht beobachtet. Die Wahl des Endpunktes, also der Farbtönung des Umschlages, ist dabei individuell verschieden, jedoch bei Ausführung einer Kombinationstitration nach *H. Ballczo*<sup>7</sup> praktisch ohne Bedeutung. Nähere Angaben dieses Titrationsverfahrens sind der Originalliteratur zu entnehmen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Bildung des Farblackes nur in bestimmten Grenzen der Fluorionenkonzentration proportional ist, hat man zudem durch Zugabe einer definierten Menge Fluorid die Möglichkeit, alle Titrationen in einem bestimmten Konzentrationsbereich dieser Ionen auszuführen.

Zweckmäßig werden die Titrationsen der Nachdestillate vor der Titration des Hauptdestillates ausgeführt, wodurch bei Serienanalysen wertvolle Zeit gespart wird.

1 ml 0,01-n  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  entspricht 0,190 mg Fluor,

1 ml 0,001-n  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  entspricht 0,0190 mg Fluor.

### Zusammenfassung

Zur Bestimmung von Fluor in Tonerdeproben, z. B. Mineralien oder Katalysatoren mit Tonerde als Trägermaterial, wurde ein Analysenverfahren entwickelt, mit dem es durch eine spezielle Abtrennung des Fluors von störenden Begleitonen, insbesondere Aluminium, möglich ist, selbst geringste Fluormengen selektiv und rasch zu bestimmen.

Die Abtrennung erfolgt dabei durch Schmelzen der Substanz mit Kaliumpyrosulfat, Austreiben des Fluorwasserstoffes aus der Schmelze durch einen kräftigen Luftstrom und Absorption in Natronlauge. Daran schließt sich zur quantitativen Entfernung der noch in Spuren vorhandenen störenden Ionen eine Wasserdampfdestillation aus perchlorsaurer Lösung. Die Endbestimmung erfolgt durch Titration mit Thoriumnitrat unter Verwendung eines Mischindikators aus alizarinsulfosaurem Natrium und Methyleneblau.

Dieses Verfahren zur Fluorbestimmung ist für Serienanalysen sehr geeignet. Die Genauigkeit liegt je nach Fluorgehalt zwischen 2% und 5% relativ; die Erfassungsgrenze liegt bei 0,0005% Fluor.

### Summary

An analytical procedure was developed for the determination of fluorine in alumina specimens, for example minerals or catalysts with alumina as carrier material. With this it is possible, by means of a special separation of the fluorine from interfering accompanying ions, especially aluminum, to determine even tiny amounts of fluorine selectively and rapidly.

The separation is accomplished by fusing the specimen with potassium pyrosulfate, driving off the hydrogen fluoride from the melt by a strong blast of air, and absorption in caustic soda. Then follows a steam distillation from perchloric acid solution to remove quantitatively the remaining traces of interfering ions. The final determination is made by titration with thorium nitrate in the presence of a mixed indicator consisting of sodium alizarin-sulfonate and methylene blue.

This procedure for determining fluorine is very well suited to series analyses. The accuracy, depending on the fluorine content, lies between 2 and 5% relative; the limit of detection is 0.0005% fluorine.

### Résumé

Les auteurs ont mis au point une technique analytique de détermination du fluor dans des échantillons de terres argileuses provenant de matières minérales ou de catalyseurs comportant une argile comme matériau de support, et qui permet de séparer spécialement le fluor des ions gênants qui

l'accompagnent, en particulier l'aluminium; cette méthode permet de doser ainsi les quantités de fluor les plus faibles sélectivement et rapidement.

La minéralisation est effectuée par fusion de la substance avec du pyrosulfate de potassium; un courant d'air puissant permet ensuite de chasser l'acide fluorhydrique de la masse fondue et de l'absorber dans une lessive de soude. L'élimination des traces d'ions gênants encore présents dans la solution obtenue est effectuée par un entraînement à la vapeur d'eau en solution d'acide perchlorique. La détermination finale est effectuée par titrage à l'aide de nitrate de thorium en présence de l'indicateur mixte alizarine sulfonate de sodium-bleu de méthylène.

Cette méthode de dosage du fluor convient parfaitement aux analyses de série. La précision relative est comprise entre 2% et 5% selon la teneur en fluor; la limite inférieure de la quantité de fluor dosable est voisine de 0,0005%.

### Literatur

- <sup>1</sup> *N. Allen und N. H. Furman*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4625 (1932).
- <sup>2</sup> *H. Balczó und H. Schiffrer*, Z. analyt. Chem. **152**, 3 (1956); Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1829.
- <sup>3</sup> *H. H. Willard und O. B. Winter*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **6**, 118 (1934).
- <sup>4</sup> *D. Monier, R. Vaucher und P. Wenger*, Helv. Chim. Acta **33**, 1 (1950).
- <sup>5</sup> *Chia-Chen Chu und J. L. Schafer*, Analyt. Chemistry **27**, 1429 (1955).
- <sup>6</sup> *F. S. Grimaldi, B. Ingram und F. Cuttitta*, Analyt. Chemistry **27**, 918 (1955).
- <sup>7</sup> *H. Balczó und O. Kaufmann*, Mikrochem. **38**, 237 (1951).
- <sup>8</sup> *H. Balczó, G. Doppler und A. Lanik*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 809.
- <sup>9</sup> *J. B. Rickson*, Analyst **75**, 84 (1950).
- <sup>10</sup> *F. Richter*, Z. analyt. Chem. **124**, 161, 192 (1942).
- <sup>11</sup> *H. Balczó*, Österr. Chem.-Ztg. **50**, 146 (1949).

Ammoniaklaboratorium/Analytisches Laboratorium  
der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A. G., Ludwigshafen/Rhein

## **Eine mikroanalytische Schnellmethode zur Bestimmung von Phosphor sowie zur gleichzeitigen Bestimmung von Phosphor und Halogen in organischen Substanzen**

Von

**W. Merz**

Mit 1 Abbildung

*(Eingegangen am 7. Januar 1959)*

Die zunehmende Verwendung organischer Phosphorverbindungen steigerte das Interesse an einer mikroanalytischen Schnellmethode zur Serienbestimmung des Phosphorgehaltes solcher Substanzen. Bei der Vielseitigkeit der Struktur dieser Verbindungen muß aber die Analysenmethode universell anwendbar sein, also nicht nur den als Phosphat oder Phosphorsäureester, sondern auch den als Phosphin, Diphosphin oder Phosphoniumhalogenid vorliegenden Phosphor zu erfassen gestatten. Daneben ist es wünschenswert, nicht nur den Phosphor, sondern auch das meist gleichzeitig anwesende Halogen in einer Einwaage bestimmen zu können.

Zur Bestimmung des Phosphors selbst steht eine große Anzahl von Methoden zur Verfügung, die allerdings in den meisten Fällen speziell zur Analyse biologischen Materials ausgearbeitet wurden. Während es sich jedoch beim Arbeiten mit Substanzen biologischen Ursprunges nicht selten um die Erfassung des Phosphors als abspaltbares Phosphat handelt, muß der Phosphorbestimmung in organischen Verbindungen, die nicht biologischen Ursprunges sind, ein Aufschluß der Substanz zur Mineralisierung des organischen Anteiles vorangehen. Dies geschieht auf nassem Wege mit Schwefelsäure und Salpetersäure oder Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel oder auf trockenem Wege mit Natriumperoxyd bzw. auch mit einer Mischung von Soda und Salpeter. Ein solcher Aufschluß ist — abgesehen von der relativ langen Dauer sowie der Einschleppung störender Verunreinigungen und Ballastsalze — bei

Substanzen, die den Phosphor als nicht oder nur schwer abspaltbares Phosphat oder Phosphorsäureester enthalten, quantitativ ausführbar, versagt aber bei Phosphinen oder ähnlich gebauten Verbindungen in vielen Fällen. Auch ist es bei dem für die Phosphorbestimmung zweckmäßigsten Verfahren, der Zerstörung auf nassem Wege, nicht möglich, das sehr häufig anwesende Halogen gleichzeitig zu bestimmen, was für die Zeitersparnis bei Serienanalysen von größter Bedeutung wäre. Es war daher von Interesse, eine universelle Schnellmethode zur Mikrobestimmung von Phosphor, wie auch zur gleichzeitigen Bestimmung von Phosphor und Halogenen in organischen Substanzen auszuarbeiten.

Angeregt durch die Tatsache, daß sich die von *Schöniger*<sup>1</sup> in die Mikroanalyse eingeführte Methode zur Bestimmung von Halogen und Schwefel in organischen Verbindungen durch direkte Verbrennung der Substanz in einem mit Sauerstoff gefüllten Kolben als Routineanalyse sehr bewährt hat, versuchten wir dieses Verfahren auf die Bestimmung des Phosphorgehaltes auszudehnen. Schon die ersten orientierenden Versuche lieferten befriedigende Ergebnisse, wobei selbst Diphosphine und Phosphoniumhalogenide der Oxydation nicht widerstanden.

Das Prinzip der Methodik ist sehr einfach: 3 bis 8 mg der zu analysierenden Substanz werden mit Hilfe eines Wägestäbchens eingewogen, in ein Stück aschefreies Filtrierpapier eingewickelt und an einem Platinnetz, das an einem Schliffstopfen angeschmolzen ist, befestigt. Das Filterpapier wird sodann entzündet und der Schliffstopfen sofort in einen entsprechend großen, mit Sauerstoff gefüllten Erlenmeyer-Kolben eingesetzt. Die Verbrennungsprodukte werden in einer geeigneten Vorlage absorbiert und können anschließend direkt bestimmt werden. *Schöniger*<sup>1</sup> absorbiert die Gase für die Halogenbestimmung in verd. Alkali und bestimmt Chlor und Brom nach *Vieböck*<sup>2</sup>, Jod nach der Methode von *Leipert*<sup>3</sup>.

Auf diese beiden bekannten Methoden soll jedoch im Rahmen dieser Arbeit nur soweit eingegangen werden, als es die gemeinsame Bestimmung des Phosphor- und Halogengehaltes erfordert.

Zur Absorption der Verbrennungsprodukte bei halogenfreien Phosphorverbindungen eignet sich verd. Schwefelsäure am besten, da bei der relativ hohen Verbrennungstemperatur neben Ortho-, auch Pyro- und Metaphosphat gebildet werden und zur Endbestimmung durch saure Hydrolyse in Orthophosphat übergeführt werden müssen.

Eine Absorption in alkalischer Lösung würde durch das anschließende Ansäuern zur Hydrolyse eine unnötige Salzkonzentration bedingen, die sich allerdings bei der gleichzeitigen Bestimmung von Phosphor und Halogen nicht umgehen läßt. In diesem Falle absorbiert man in verd. Kalilauge und spült die Absorptionslösung quantitativ in einen entsprechend dimensionierten Meßkolben. Aliquote Teile der mit dest.

Wasser aufgefüllten Lösung werden dann zur Phosphor- bzw. zur Halogenbestimmung verwendet.

Die Endbestimmung des Phosphorgehaltes kann entweder gravimetrisch nach *Lieb* und *Wintersteiner*<sup>4</sup> (Mikro-Lorenz) oder kolorimetrisch nach der Molybdänblaureaktion erfolgen.

Dieses Verfahren, insbesondere die Ausführung nach *Roth*<sup>5</sup>, ist sehr empfindlich und noch zur photometrischen Bestimmung von 0,2 µg Phosphor pro Milliliter geeignet. Es beruht darauf, daß aus einem Gemisch von Molybdänsäure und Phosphormolybdänsäure nur aus dieser durch Reduktion Molybdänblau entsteht. Als Reduktionsmittel ist besonders Monomethyl-p-amidophenolsulfat geeignet, das unter der Bezeichnung „Photorex“ im Handel ist. Es ist in jedem Falle der Verwendung von Zinn(II)chlorid vorzuziehen.

Eine so empfindliche Farbreaktion zur Endbestimmung des Phosphats war für die gleichzeitige Erfassung des Halogengehaltes sehr wesentlich, da im allgemeinen nur 0,5 mg Substanz für die Phosphorbestimmung nötig sind und der Rest für die Halogenbestimmung verwendet werden kann. Bei extrem niederen Phosphorgehalten kann man durch Verwendung größerer Schichtdicken oder durch Verkleinerung des Endvolumens die zur Ablesung der Extinktion erforderliche Farbintensität erreichen. Zur Anwendung der Molybdänblaureaktion für Serienbestimmungen mußte die Methode von *Roth*<sup>5</sup> jedoch in ihrer Ausführung etwas modifiziert werden.

Wie wir nämlich in langen Versuchsreihen feststellen konnten, ist die Bildung der Phosphormolybdänsäure als Heteropolysäure eine Zeitreaktion, deren Geschwindigkeit überraschenderweise durch eine gleichzeitige Reduktion der bereits gebildeten Anteile, also eine Reduktion *in statu nascendi*, wesentlich verlangsamt wird. Deshalb soll die Reduktion erst nach quantitativer Bildung der Heteropolysäure, womit bei Raumtemperatur nach ungefähr 15 Minuten zu rechnen ist, durchgeführt werden.

Auch hat sich gezeigt, daß eine Abkühlung der Lösung keine Stabilisierung der Färbung durch Abstoppen der Reaktion bewirkt. Ein Nachdunkeln der Lösung kann nur durch Erhöhung des pH-Wertes verhindert werden. Wir stabilisieren daher die Farbe der Lösung nach *Veltman*<sup>6</sup> durch Abpuffern mit konz. Natriumacetatlösung. Die Messung kann dann sofort oder auch später vorgenommen werden, da die Farbe mindestens 1 Stunde stabil bleibt, eine Forderung, die speziell für Serienanalysen in einem Industrielaboratorium unbedingt zu stellen ist.

Im folgenden sollen nun die Arbeitsvorschriften des Aufschlusses und der Phosphorendbestimmung angegeben werden; desgleichen kurze Hinweise zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod. Ausführlichere Angaben über Methodik und Apparatur der Verbrennung sowie der Halogenbestimmung sind der Originalliteratur<sup>1-3</sup> zu entnehmen.

## Reagenzien

### I. Für die Phosphorbestimmung

Sauerstoff, aus einer Stahlflasche;

Schwefelsäure p. a., 2-n;

Natriumcarbonat; gesättigte wäßrige Lösung (täglich frisch bereitet);

Phenolphthalein; 0,1%ige alkoholische Lösung;

Molybdatlösung; 100 ml einer 5%igen wäßrigen Ammoniummolybdatlösung  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$  werden mit 100 ml 10-n Schwefelsäure (arsenfrei) gemischt;

Reduktionslösung; 0,5 g Monomethyl-p-amidophenolsulfat („Photorex“ der Firma Merck, Darmstadt) werden in eine Lösung von 195 ml 15%igem Natriumhydrogensulfit und 5 ml 20%igem Natriumsulfit eingebracht und dunkel aufbewahrt.

Natriumacetat; 340 g  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  werden in 1000 ml dest. Wasser gelöst.

### II. Für die gleichzeitige Bestimmung von Phosphor und Halogen

Reagenzien zur Phosphorendbestimmung, s. I;

Kalilauge, 2-n;

Wasserstoffperoxyd, 30%ig, p. a.;

Quecksilberoxycyanidlösung, kalt gesättigt (in dunkler Flasche aufbewahren);

Schwefelsäure, 2-n, 0,01-n;

Natronlauge, 0,01-n;

Methylrot, 0,1%ige methylalkoholische Lösung;

Methylenblau, 0,1%ige methylalkoholische Lösung;

Brom-Eisessiglösung. In 1000 ml Eisessig p. a. werden 100 g Kaliumacetat p. a. gelöst und diese Lösung mit 4 ml Brom p. a. versetzt;

Ameisensäure, zirka 98%ig, p. a.;

Kaliumjodid p. a., pulv.;

Natriumthiosulfatlösung, 0,02-n;

Stärkelösung, 1%ig; hergestellt nach *Ballezo* und *Mondl*<sup>7</sup>.

## Geräte

Zur *Verbrennung* dient ein 250- oder 300-ml-Erlenmeyerkolben aus Pyrex- oder Jenaer Duranglas mit Schliffstopfen, in den ein Platindrahtnetz mit einem 50 bis 75 mm langen Pt-Draht als Stiel eingeschmolzen ist.

Zur Form des Kolbens selbst sei noch bemerkt, daß der von *Schöniger*<sup>1</sup> beschriebene, kragenförmig aufgebogene Kolbenschliff nach unseren Erfahrungen nicht nötig ist. Man kann jeden normalen Erlenmeyerkolben mit gut eingeschliffenem Schliffstopfen aus den erwähnten Glassorten verwenden.

*Filtrierpapier:* Verwendet wird aschefreies Filtrierpapier, z. B. Schleicher und Schüll Nr. 589<sup>2</sup>, oder qualitatives Filtrierpapier Nr. 1575 der gleichen Firma.

### *Ausführung*

Je nach dem zu erwartenden Phosphor- und Halogengehalt werden 3 bis 8 mg fester Substanz in einem Wägestäbchen mit langem Stiel eingewogen und als kleines Häufchen auf das Filtrierpapier gebracht. Durch Rückwägung des Wägestäbchens wird das genaue Gewicht bestimmt. Flüssigkeiten werden wie üblich in Kapillaren eingewogen, nur sind diese in der Mitte etwas bauchig, also dünnwandig aufzublasen. Flüssigkeiten mit einem hohen Dampfdruck und einem Siedepunkt unter 100° C können allerdings auf diese Weise nicht verbrannt werden.

Orientierende Versuche lassen aber erwarten, daß solche Flüssigkeiten ebenfalls analysiert werden können, indem man sie in einer Kunststoffkapillare einwägt und diese mitverbrennt. Voraussetzung dafür ist, daß der Kunststoff frei von Phosphor und Halogen sowie leicht verschweißbar ist. Auch muß die Möglichkeit einer Diffusion der Flüssigkeit durch die Kapillarwand ausgeschlossen sein. Über weitere Versuche in dieser Richtung soll gegebenenfalls berichtet werden.

Die feste Substanz oder die Kapillare wird nun in das Filtrierpapier eingewickelt und dieses Paketchen in das Platinnetz des Schliffstopfens eingeklemmt und zwar so, daß der kleine Papierstreifen frei nach unten herausragt. Die Kapillare wird erst unmittelbar vor der Verbrennung im Papier zerdrückt, wodurch auch Flüssigkeiten mit einem Kp. unter 100° C, auf keinen Fall aber unter 75° C verlustfrei analysiert werden können.

Als Absorptionslösung verwendet man bei halogenfreien Phosphorverbindungen, bzw. für den Fall, daß nur der Phosphorgehalt bestimmt werden soll, 10 ml dest. Wasser und 1 ml 2-n Schwefelsäure. Bei der gleichzeitigen Bestimmung von Phosphor und Halogen gibt man 10 ml dest. Wasser und 1 ml 2-n Kaliumhydroxydlösung in den Verbrennungskolben. Für die Chlor- oder Brombestimmung nach *Vieböck*<sup>3</sup> ist die Absorptionslösung noch mit 3 Tropfen Wasserstoffperoxyd zu versetzen, doch geschieht dies zweckmäßig erst nach beendeter Absorption und Entnahme eines aliquoten Teiles für die Phosphorbestimmung.

Ein mit der entsprechenden Absorptionslösung beschickter Erlenmeyerkolben wird nun durch kurzes Einblasen mit Sauerstoff gefüllt und der frei herausragende Streifen des Papierpaketes an einer kleinen Gasflamme entzündet. Der Schliffstopfen wird sofort in den Kolben eingesetzt (Schutzbrille!) und fest hineingedrückt, da ja im ersten Moment der Verbrennung durch die thermische Ausdehnung des Gasraumes ein Überdruck entsteht. Durch die Absorption der Verbrennungsprodukte

entsteht aber im Kolben sehr rasch ein geringer Unterdruck, durch den der Stopfen im Schliff festgehalten wird.

Nach vollständiger Absorption der Verbrennungsgase, die durch Abkühlen des Kolbens und kräftiges Schütteln wesentlich beschleunigt werden kann, wird der Kolbeninhalt für die gleichzeitige Bestimmung von Phosphor und Halogen quantitativ in einen 50-ml-Meßkolben übergespült; nach Auffüllen mit dest. Wasser werden 20 ml für die Phosphor- und 25 ml für die Halogenbestimmung angewendet.

*Chlor* oder *Brom* werden nach Umsetzung mit 10 ml einer genau neutralisierten Lösung von Quecksilberoxycyanid durch Titration der freigesetzten OH-Ionen mit 0,01-n Schwefelsäure acidimetrisch bestimmt.

1 ml 0,01-n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspricht 0,3546 mg Chlor bzw. 0,7992 mg Brom.

Für die *Bestimmung von Jod* wird die alkalische Lösung mit 10 ml Brom-Eisessiglösung versetzt und das gebildete Jodat nach Zerstörung des überschüssigen Broms mit Ameisensäure durch Ansäuern mit 4 ml 2-n Schwefelsäure und Zugabe einer Spatelspitze Kaliumjodid jodometrisch bestimmt.

1 ml 0,02-n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entspricht 0,4231 mg Jod.

*Phosphorbestimmung:* Zur Bestimmung des Phosphorgehaltes wird der aliquote Teil der alkalischen Lösung (20 ml) mit 2 ml 2-n Schwefelsäure angesäuert und zur Hydrolyse von Pyro- und Metaphosphat auf einer Heizplatte 20 Minuten im Kochen gehalten. Wird nur der Phosphorgehalt bestimmt, so wird die saure Absorptionslösung direkt im Verbrennungskolben 20 Minuten gekocht.

Bei der Analyse besonders stickstoffreicher Verbindungen ist es zur Erzielung exakter Phosphorwerte angebracht, die saure Lösung bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen zu erhitzen. Gegebenenfalls sind einige Tropfen Wasserstoffperoxyd zuzugeben. Zur quantitativen Hydrolyse in Orthophosphat wird schließlich mit wenig dest. Wasser verdünnt und nochmals kurz aufgeköcht. Dieser Arbeitsgang ist jedoch eine Sicherheitsmaßnahme und nur bei sehr hohen Stickstoffgehalten nötig. Ein so hoher Gehalt an Stickstoff, daß ein nachteiliger Einfluß auf das Ergebnis festzustellen war, lag in keiner unserer Testsubstanzen vor.

Nach dem Abkühlen der Lösung wird diese quantitativ in einen 100-ml-Meßkolben übergespült, mit gesättigter Sodalösung gegen Phenolphthalein neutralisiert und mit 5 ml der schwefelsauren Molybdänlösung versetzt. Eine Neutralisation mit Alkalilauge ist nicht ratsam, da hierbei sehr leicht Kieselsäure eingeschleppt wird. Nach 15 Minuten Wartezeit, die zur Bildung der Heteropolysäure unbedingt einzuhalten ist, werden 0,5 ml der Reduktionslösung zugegeben und nach weiteren 15 bis 30 Minuten die Reaktion durch Abpuffern der Lösung mit 20 ml Natrium-

acetatlösung abgestoppt. Diese Reaktionszeit von 15 bis 30 Minuten stellt einen Sicherheitsfaktor für Serienanalysen dar. Bei Einzelmessungen kann diese Zeit ohne weiteres auf 10 bis 15 Minuten verkürzt werden, ohne daß sich dadurch die Intensität der Färbung ändert. Nach Auffüllen mit dest. Wasser auf ein Gesamtvolumen von 100 ml kann sofort gemessen werden. Stehen bis zu 1 Stunde bewirkt jedoch keine Änderung der Intensität der Färbung.

Bei besonders niedrigen Phosphorgehalten kann natürlich das Endvolumen beliebig verkleinert werden. Man arbeitet in diesem Falle durch Zugabe von nur 10 ml Pufferlösung mit einem Gesamtvolumen von

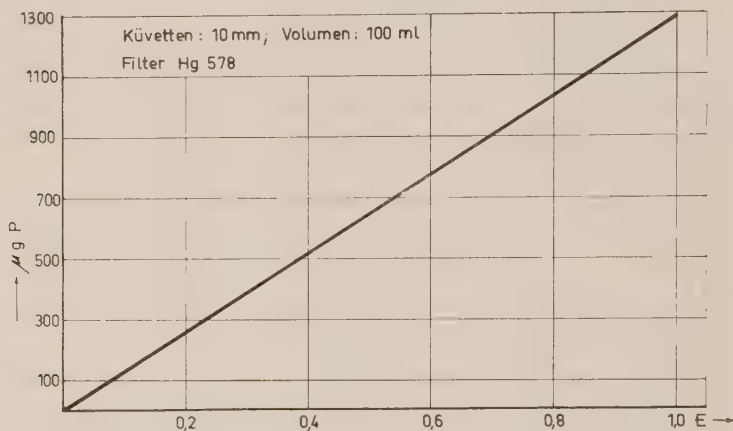


Abb. 1. Eichkurve Phosphor

25 ml und hat zudem bei der Messung die Möglichkeit, die Schichtdicke zu vergrößern. Für den Fall, daß durch diese beiden Maßnahmen noch keine zur Ablesung der Extinktion erforderliche Farbintensität erreicht wird, kann die Einwaage vergrößert werden.

Das Verfahren ist auch im Halbmikromaßstab und zur Spurenbestimmung von Phosphor und Halogen mit Einwaagen bis zu 50 mg anwendbar. Man muß dann allerdings einen entsprechend größeren Erlenmeyerkolben verwenden, um eine quantitative Verbrennung durch eine ausreichende Menge Sauerstoff zu gewährleisten.

Der der Extinktion entsprechende Phosphorgehalt wird einer unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve entnommen. Zur Erzielung exakter Meßergebnisse ist aber für jede Schichtdicke und damit für jeden Meßbereich eine spezielle Kurve aufzunehmen.

Die Messung selbst erfolgt gegen einen analog angesetzten Blindwert in einem Filterphotometer unter Verwendung des Filters Hg 578.

In der vorstehenden Abb. 1 ist die Eichkurve unter Verwendung von 10-mm-Küvetten bei einem Endvolumen von 100 ml wiedergegeben. Die Messungen wurden im Photometer Eppendorf der Firma Netheler und Hinz, Hamburg, durchgeführt.

$$\text{Berechnung: } \% \text{ P} = \frac{\text{mg P (aus der Eichkurve)} \cdot 100}{\text{mg Einwaage}}.$$

In der nachstehenden Tabelle 1 sind die Analysenergebnisse einiger Substanzen aufgeführt, die die universelle Anwendbarkeit sowie die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Methode zeigen sollen.

Tabelle 1

| Einwaage mg                                      | % P ber. | % P gef. | % Halogen ber. | % Halogen gef. |
|--------------------------------------------------|----------|----------|----------------|----------------|
| <i>Triphenyl-phosphin</i>                        |          |          |                |                |
| 3,925                                            | 11,81    | 11,71    | —              | —              |
| 3,698                                            |          | 11,82    |                |                |
| 3,005                                            |          | 11,93    |                |                |
| 3,972                                            |          | 11,69    |                |                |
| 4,236                                            |          | 11,73    |                |                |
| <i>Triphenyl-methyl-phosphonium-jodid</i>        |          |          |                |                |
| 3,693                                            | 7,66     | 7,73     | 31,39          | 31,52          |
| 4,140                                            |          | 7,53     |                | 31,38          |
| 3,432                                            |          | 7,70     |                | 31,29          |
| 5,345                                            |          | 7,62     |                | 31,46          |
| 3,679                                            |          | 7,81     |                | 31,54          |
| <i>Tetraphenyl-diäthyl-diphosphonium-dijodid</i> |          |          |                |                |
| 4,485                                            | 9,07     | 9,04     | 37,20          | 37,24          |
| 3,702                                            |          | 8,98     |                | 37,07          |
| 6,273                                            |          | 8,95     |                | 37,38          |
| 3,940                                            |          | 8,96     |                | 36,94          |
| 4,127                                            |          | 9,12     |                | 37,36          |
| <i>Adenosin-3-phosphorsäure</i>                  |          |          |                |                |
| 5,483                                            | 8,48     | 8,22*    | —              | —              |
| 6,890                                            |          | 8,11     |                |                |
| 3,095                                            |          | 8,13     |                |                |
| 5,773                                            |          | 8,17     |                |                |
| 4,541                                            |          | 8,26     |                |                |

\* Die zu niederen Phosphorwerte entsprechen dem Reinheitsgrad der Substanz.

Der errechnete mittlere Fehler einer Einzelmessung des Phosphorgehaltes liegt bei der beschriebenen Methode bei  $\pm 0,15\%$ . Der Fehler der Halogenbestimmung liegt in der gleichen Größenordnung, sodaß

die in der Mikroanalyse allgemein geforderte Genauigkeit von  $\pm 0,3\%$  in jedem Falle, also auch bei der gleichzeitigen Bestimmung von Phosphor und Halogen erreicht wird.

Während der Drucklegung der Arbeit wurden die Veröffentlichungen von *Fleischer* und Mitarbeitern<sup>8</sup>, von *Cohen* und *Czech*<sup>9</sup> sowie von *Belcher* und *Macdonald*<sup>10</sup> bekannt, die sich mit dem gleichen Gegenstand befassen, sich aber insbesondere in der Ausführung der Endbestimmung des Phosphorgehaltes von unserer Arbeitsweise wesentlich unterscheiden und auch keine gleichzeitige Bestimmung der Halogene gestatten.

Herrn Dr. *E. Abrahamczik* und Herrn Dr. *W. Huber* sei auch an dieser Stelle für wertvolle Diskussionsbeiträge herzlichst gedankt.

### Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur mikroanalytischen Bestimmung von Phosphor sowie zur gleichzeitigen Bestimmung von Phosphor und Halogenen in organischen Substanzen beschrieben, die eine exakte und vor allem auch rasche Erfassung dieser Komponenten ermöglicht. Die Substanz wird in aschefreiem Filtrierpapier in einem entsprechend großen, mit Sauerstoff gefüllten Erlenmeyerkolben nach der Methodik von *Schöniger* verbrannt. Die Verbrennungsprodukte werden in einer geeigneten Vorlage absorbiert und anschließend der Chlor- bzw. Bromgehalt nach *Vieböck*, der Gehalt an Jod nach der Methode von *Leipert* bestimmt. Zur Endbestimmung des Phosphorgehaltes wurde die Molybdänblaureaktion in einer für Serienanalysen modifizierten Form angewandt. Die erreichbare Genauigkeit der Einzelbestimmung liegt bei  $\pm 0,2\%$ . Der Fehler bei der gleichzeitigen Bestimmung von Phosphor und Halogen beträgt ebenfalls  $\pm 0,2\%$ .

Die Methode ist ohne weiteres in den Halbmikromaßstab übertragbar.

### Summary

A method is described for the microanalytical determination of phosphorus and also for the simultaneous determination of phosphorus in organic materials, which permits an accurate and above all rapid determination of these components. The sample is inclosed in ashless filter paper and burned in a large Erlenmeyer flask filled with oxygen as recommended by *Schöniger*. The combustion products are absorbed in a suitable receiver and then the chlorine or bromine content is determined by the *Vieböck* method, the iodine is determined as per *Leipert*. For the final determination of phosphorus, the molybdenum blue reaction was used in a form modified for series analyses. The attainable accuracy of the individual determination is  $\pm 0.2\%$ . The error in the simultaneous determination of phosphorus and halogens likewise is  $\pm 0.2\%$ .

The method can be translated directly to the semi-micro scale.

## Résumé

Description d'une méthode microanalytique juste et rapide pour le dosage du phosphore ou encore le dosage simultané du phosphore et des halogènes dans les substances organiques. La substance est brûlée dans un papier filtre sans cendre dans une fiole d'Erlenmeyer de volume approprié d'après la technique de *Schöniger*. Les produits de combustion sont absorbés dans une allonge appropriée et le chlore ou le brome sont dosés par la méthode de *Vieböck* et l'iode par la méthode de *Leipert*. La détermination finale de la teneur en phosphore est effectuée à l'aide de la réaction au bleu de molybdène modifiée pour les analyses en série. La précision qu'il est possible d'atteindre pour chaque détermination est comprise entre  $\pm 0,2\%$ . L'erreur commise lors de la détermination simultanée du phosphore et des halogènes est également  $\pm 0,2\%$ .

Cette méthode est purement et simplement transposable au domaine semi-microanalytique.

## Literatur

- <sup>1</sup> *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123; **1956**, 869.
- <sup>2</sup> *F. Vieböck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 496 (1932).
- <sup>3</sup> *T. Leipert*, Biochem. Z. **261**, 436 (1933).
- <sup>4</sup> *H. Lieb* und *O. Wintersteiner*, Mikrochem. **2**, 78 (1924).
- <sup>5</sup> *H. Roth*, Mikrochem. **31**, 290 (1944).
- <sup>6</sup> *G. H. Veltmann*, Z. analyt. Chem. **135**, 340 (1952).
- <sup>7</sup> *H. Balczó* und *G. Mondl*, Mikrochem. **36/37**, 1002 (1951).
- <sup>8</sup> *K. D. Fleischer*, *B. C. Southworth*, *J. H. Hodecker* und *M. M. Tuckerman*, Analyt. Chemistry **30**, 152 (1958).
- <sup>9</sup> *L. E. Cohen* und *F. W. Czech*, Chemist-Analyst **47**, 86 (1958).
- <sup>10</sup> *R. Belcher* und *A. M. G. Macdonald*, Talanta **1**, 185 (1958).

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

## Quantitative Halogenbestimmung in einem Tropfen

Von

H. Ballezo und L. Hainberger S. J.

(Eingegangen am 22. Dezember 1958)

Bringt man eine Lösung verschiedener Halogenidionen (Chlorid, Bromid, Jodid) in die Mitte eines mit Silberionen imprägnierten Rundfilters, so bilden sich analog der fraktionierten Fällung je nach Konzentration und Löslichkeit entsprechende Kreisflächen bzw. Kreisringe von Silberhalogenid. Durch geeignete Maßnahmen ist es möglich, das Ausmaß dieser Flächen zur Berechnung der vorhandenen Absolutmengen an Halogenid auszuwerten.

Die erste Voraussetzung hierfür ist eine geeignete Qualität des Filterpapiers. Quantitative Weißbandfilter haben wir dafür noch am geeignetsten befunden. Deren Vorbehandlung mit chemischen Agenzien, wie verd. Salzsäure, Salpetersäure oder Ammoniak, vor der Imprägnierung mit Silberionen hat sich nicht als vorteilhaft erwiesen. Aber der Feuchtigkeitsgehalt der imprägnierten Filter ist für die Ausbildung scharf begrenzter Zonen von ausschlaggebender Bedeutung. Die Filter wurden nach dem Aufbringen der Silberlösung bei 80° C getrocknet und der notwendige Feuchtigkeitsgehalt durch kurzes Schwenken über Wasserdampf und Liegenlassen an der Luft wiederhergestellt.

Beim Auftragen von Silbernitratlösungen verschiedener Konzentration konnte festgestellt werden, daß erst bei 0,001-n Konzentration so vollständige Adsorption der Silberionen auf der Papieroberfläche eintritt, daß auch durch sechsmaliges Waschen mit je 60  $\mu$ l Wasser auf dem Ringofen nach Weisz<sup>1</sup> keine Silberringe entwickelt werden. Andererseits ist aber die Verteilung des Silbers bei dieser Konzentration doch ungleichmäßig; in der Filtermitte werden mehr Silberionen zurückgehalten als am Filterrand, was dafür spricht, daß auch größere Silberionenkonzentrationen am Papier festgehalten werden können. Es lag also nahe, nicht nur zu höherer Silberionenkonzentration überzugehen, sondern auch schwerer lösliche Silbersalze zu verwenden. Wir versuchten, eine

Reihe ammoniakalischer Lösungen weniger lichtempfindlicher bzw. lichtunempfindlicher Silbersalze aufzutragen und durch Trocknen und Verreiben des Ammoniaks das in Wasser schwer lösliche Silbersalz in gleichmäßiger Verteilung am Papier niederschlagen. Hierzu eignet sich am besten eine ammoniakalische, 0,01-n Silberoxalatlösung. Silberchlorid auf Papier niedergeschlagen ist zwar, besonders bei Anwesenheit geringer Chloridmengen, viel weniger löslich, ergibt jedoch, abgesehen von seiner auf Bromid- und Jodidionen beschränkten Anwendbarkeit, nur sehr unscharf begrenzte Zonen zur Bromidbestimmung. Die Löslichkeitsunterschiede zwischen Bromid und Chlorid sind nämlich schon zu gering, um noch einen scharfen Rand der Zonenfläche zu ergeben. Bei Imprägnierung mit Silberoxalat stehen hingegen wegen dessen besserer Löslichkeit noch rund zehnmal soviel Silberionen zur Verfügung als bei Imprägnierung mit Silberchlorid.

Zur Sichtbarmachung der Silbersalze am Papier eignen sich sowohl chemische als auch photochemische Verfahren. Die einfachste und eleganteste Methode beruht auf der Komplexbildung<sup>2</sup>



wonach das frei gewordene Nickelion mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim in das charakteristische rote Nickelsalz übergeführt wird und so zum Nachweis des Silberions bzw. des Halogenidions dient. Die unterschiedliche, von der Art des Halogenids abhängige Geschwindigkeit dieser Komplexbildung ermöglicht eine gute Unterscheidung von Silberjodid gegenüber Silberchlorid und Silberbromid. Das Jodid reagiert unter diesen Bedingungen nicht mehr nach obiger Gleichung und gibt daher auch keine Rotfärbung. Unterbricht man die Komplexbildung und läßt ihr eine kurze Belichtung der nicht umgesetzten Halogenide folgen, so kann man eine bessere Unterscheidung des Bromids vom Chlorid erreichen.

Setzt man mit Silberionen imprägnierte Filter nach Aufbringen des Probetropfens und Trocknen bei 80° C ohne vorherige Sensibilisierung dem Tageslicht aus, so ist nur nach stundenlanger Lichteinwirkung eine Unterscheidung der einzelnen Silbersalze möglich. Badet man jedoch das getrocknete Filter vor der Lichteinwirkung kurz in einer methylalkoholischen Lösung von Oxocarbocyaniniodäthylat (1 : 40000), so erhält man in kurzer Zeit sehr gut unterscheidbare Zonen, die leicht ausgewertet werden können. Eine weitere Behandlung mit Photoentwicklern, wie Pyrogallol oder Metol, bringt keine Verbesserung, sondern eher eine Verschlechterung im Sinne einer Egalisierung bzw. einer Vergrößerung der Zonen mit sich.

Voraussetzung für den Erfolg dieser Methode ist ferner auch kurzes Nachwaschen sowie Einhalten der Konzentrationen. Es ist leicht

einzusehen, daß die vom Papier aufgenommene Lösung nach Ablauf aus der Pipette durch dest. Wasser verdrängt werden muß, um auch die noch ungefällten Halogenide mit Silberoxalat zur Reaktion zu bringen. Bei Imprägnierung mit einer zu konz. Silberoxatlösung wird andererseits der nicht adsorbierte Überschuß vom Lösungsmittel des Probetropfens mitgenommen und dann als verstärkter Ring abgelagert. Aber auch die Konzentration der im Probetropfen gelösten Halogenidionen darf nicht wesentlich höher als 0,01-n sein, da sonst zu viel nachgewaschen werden müßte und die vorhandenen Silberionen unter Umständen nicht ausreichen, um alle Halogenidionen zu binden.

Die genau 0,01-n Silberoxatlösung läßt man nicht aus der Pipette auf das Papier tropfen, sondern setzt die Pipettenspitze so auf den Mittelpunkt des Filters, daß die Lösung durch die Kapillaritätswirkung des Papiers langsam abgesaugt wird. Dabei wandert die Lösungsmittelfront dem Silberoxalat etwas voraus.

Eine gleichmäßige Imprägnierung des Filterpapiers mit Silberionen vorausgesetzt, kann man das den einzelnen Halogeniden entsprechende Flächenausmaß in eine direkte Beziehung zu dem Inhalt der gesamten, mit einer bekannten Silberoxalatmenge imprägnierten Fläche setzen. Hat man Papier gleichbleibender Qualität zur Verfügung, so läßt sich diese Bezugsfläche ein für allemal bestimmen. Doch ist anzuraten, für jede Bestimmung aus dem Produkt der beiden halben Durchmesser der mit 100  $\mu$ l 0,01-n Silberlösung ( $\equiv 1 \mu$ val Ag) imprägnierten Fläche mal  $\pi$  deren Ausmaß zu bestimmen. Die Menge Halogenid ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$f_H : f_O = x : 1,$$

$$x = \frac{f_H}{f_O};$$

$f_H$ : Flächeninhalt für Halogenid in  $\text{mm}^2$ ,

$f_O$ : Flächeninhalt für Oxalat in  $\text{mm}^2$ ,

$x$ :  $\mu$ val Halogenid.

Silberoxalatpapier ist auch geeignet, trägerfreies, radioaktives Jod nach Zugabe der errechneten Jodidmenge auf die dem Zählrohr entsprechende Fläche eines Papierfilters gleichmäßig zu verteilen und so einer möglichst fehlerfreien Messung zuzuführen.

## Experimenteller Teil

### *Silberoxalatpapier*

Man fällt eine bekannte Silbermenge mit Natriumoxatlösung, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst ihn mit 2-n Ammoniak vom Filter und füllt die so erhaltene Lösung mit dem gleichen Lösungsmittel zu einer an Silberionen 0,01-n Lösung auf. Davon werden jeweils 100  $\mu$ l

durch Aufsetzen der Pipette auf den Mittelpunkt eines Weißbandrundfilters (Durchmesser 5,5 cm) aufgetragen. Hierauf wird im Trockenschrank bei 80° C getrocknet, wobei alles Ammoniak vertrieben und das Silberoxalat in gleichmäßiger Verteilung fixiert wird. Zur Bestimmung der imprägnierten Fläche genügt es nicht, die Flüssigkeitsfront zu markieren, da diese, wie schon erwähnt, dem Silberoxalat etwas vorseilt. Es ist vielmehr nötig, eine Reihe imprägnierter Filter entweder mit Kaliumnickelcyanid oder mit Schwefelwasserstoff zu entwickeln, um die Fläche genau ausmessen und berechnen zu können. Bei guter Papierqualität kann dann ein Mittelwert als Bezugsfläche bestimmt werden.

### *Entwickler*

Eine 10%ige, wäßrige Lösung von Kaliumnickelcyanid wird mit einer 1%igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim im Verhältnis 2 : 1 vermischt. Diese Mischung ist nicht beständig und muß daher jedesmal frisch bereitete werden. Das Kaliumnickelcyanid wird aus frisch gefälltem und gut gewaschenem Nickelcyanid durch Auflösen in der äquivalenten Menge Kaliumcyanidlösung dargestellt. Aus dieser Lösung kristallisieren beim Einengen auf dem Wasserbad die prächtig orangegelb gefärbten Kristalle des Kaliumnickelcyanids aus. Sie werden abfiltriert, gewaschen und getrocknet und sind, verschlossen aufbewahrt, gut haltbar.

### *Sensibilisator*

Eine methyllkoholische Lösung von Oxocarbocyaninjodäthylat 1 : 2000 wird vor Gebrauch mit dest. Wasser auf das 20fache verdünnt.

### *Arbeitsvorschrift*

Das bei 80° C getrocknete Silberoxalatpapier hält man kurz in Wasserdampf und läßt es vor direkter Belichtung geschützt an der Luft liegen, um es so auf seinen normalen Feuchtigkeitsgehalt zu bringen. Hierauf werden 10 bis 60 µl Probe durch Aufsetzen der Pipette auf das Reagenspapier aufgetragen; an der Außenseite der Pipettenspitze darf dabei keine Flüssigkeit aufsteigen. Nach abermaligem Trocknen bei 80° C und Wiederherstellung des normalen Feuchtigkeitsgehaltes wird aus derselben Pipette mit etwas mehr als dem ursprünglichen Probenvolumen an dest. Wasser nachgewaschen. Nun wird abermals getrocknet und das Filter der Längsachse\* nach halbiert. Eine Hälfte des Filters zieht man drei- bis viermal durch eine 10%ige Lösung von Ammoniumcarbonat, um Silberoxalat und Silberchlorid zu lösen, wäscht mit dest. Wasser und

---

\* Gemeint ist die Längsachse der imprägnierten elliptischen Fläche.

trocknet. Die andere Hälfte wird in 2-n Salpetersäure getaucht, ebenfalls mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet. Hernach bringt man beide Hälften in den Kaliumnickeleyanid-Dimethylglyoxim-Entwickler, wäscht mit dest. Wasser aus und trocknet. Auf der ersten Filterhälfte können die dem Jodid und dem Bromid entsprechenden Zonen ausgewertet werden. Die zweite Hälfte dient zur Ermittlung des Jodidgehaltes sowie der Summe von Bromid und Chlorid. Man kann jedoch die eine Filterhälfte, statt sie mit Ammoniumcarbonatlösung zu waschen, nach kurzem Tränken mit Sensibilisatorlösung dem Tageslicht aussetzen. Dadurch erreicht man nicht nur eine viel klarere und bessere Unterscheidung der Zonen des Silberbromids und des Silberchlorids, sondern

Tabelle 1. Analysenergebnisse

| Nr.  | Probelösung     |         | mm <sup>2</sup> Fläche |       | Gefunden  |         | Gegeben   |         | Fehler  |       |
|------|-----------------|---------|------------------------|-------|-----------|---------|-----------|---------|---------|-------|
|      | Ion             | $\mu$ l | AgHal.                 | AgOx. | $\mu$ val | $\mu$ g | $\mu$ val | $\mu$ g | $\mu$ g | %     |
| 1*   | Cl <sup>-</sup> | 60      | 303                    |       | 0,344     | 12,2    | 0,315     | 11,2    | 1,0     | 9,0   |
|      | Br <sup>-</sup> | 60      | 115                    | 879   | 0,133     | 10,6    | 0,128     | 10,2    | 0,4     | 3,9   |
|      | J <sup>-</sup>  | 60      | 61                     |       | 0,069     | 8,8     | 0,075     | 9,5     | — 0,7   | — 7,4 |
| 2*   | Cl <sup>-</sup> | 60      | 290                    |       | 0,342     | 12,1    | 0,315     | 11,2    | 0,9     | 8,0   |
|      | Br <sup>-</sup> | 60      | 108                    | 848   | 0,127     | 10,2    | 0,128     | 10,2    | 0,0     | 0,0   |
|      | J <sup>-</sup>  | 60      | 66                     |       | 0,078     | 9,9     | 0,075     | 9,5     | 0,4     | 4,2   |
| 3*   | Cl <sup>-</sup> | 30      | 309                    |       | 0,337     | 12,0    | 0,315     | 11,2    | 0,8     | 7,1   |
|      | Br <sup>-</sup> | 30      | 123                    | 916   | 0,134     | 10,7    | 0,128     | 10,2    | 0,5     | 4,9   |
|      | J <sup>-</sup>  | 30      | 71                     |       | 0,077     | 9,8     | 0,075     | 9,5     | 0,3     | 3,2   |
| 4**  | Cl <sup>-</sup> |         |                        |       |           |         |           |         |         |       |
|      | Br <sup>-</sup> | 300     | 95                     | 780†  | 0,122     | 9,7     | 0,128     | 10,2    | — 0,5   | — 4,9 |
|      | J <sup>-</sup>  | 300     | 63                     |       | 0,080     | 10,2    | 0,075     | 9,5     | 0,7     | 7,4   |
| 5**  | Cl <sup>-</sup> |         |                        |       |           |         |           |         |         |       |
|      | Br <sup>-</sup> | 20      | 70                     | 780†  | 0,089     | 7,1     | 0,085     | 6,8     | 0,3     | 4,4   |
|      | J <sup>-</sup>  | 20      | 40                     |       | 0,052     | 6,6     | 0,050     | 6,3     | 0,3     | 4,8   |
| 6**  | Cl <sup>-</sup> |         |                        |       |           |         |           |         |         |       |
|      | Br <sup>-</sup> | 60      | 99                     | 780†  | 0,127     | 10,2    | 0,128     | 10,2    | 0,0     | 0,0   |
|      | J <sup>-</sup>  | 60      | 63                     |       | 0,081     | 10,3    | 0,075     | 9,5     | 0,8     | 8,4   |
| 7*** | Cl <sup>-</sup> | 30      | 245                    | 780†  | 0,313     | 11,1    | 0,315     | 11,2    | — 0,1   | — 0,9 |
| 8*** | Cl <sup>-</sup> | 60      | 269                    | 808†  | 0,320     | 11,4    | 0,315     | 11,2    | 0,2     | 1,8   |
| 9*** | Cl <sup>-</sup> | 60      | 246                    | 808†  | 0,304     | 10,9    | 0,315     | 11,2    | — 0,3   | — 2,7 |

\* Mit Tageslicht entwickelt.

\*\* Mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gewaschen, mit K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] entwickelt.

\*\*\* Mit 2-n HNO<sub>3</sub> gewaschen, mit K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] entwickelt, Mittelwert der Summe von Br<sup>-</sup> und J<sup>-</sup> abgezogen.

† Mittelwert für 1  $\mu$ val Ag-Oxalat.

gewinnt darüber hinaus auch die Möglichkeit der direkten Bestimmung der gesamten, ursprünglich mit  $1\mu\text{val}$  Silberoxalat imprägnierten Fläche, die für die Auswertung der Analyse als Bezugsfläche dient. Dem nicht umgesetzten Silberoxalat entspricht der äußerste, sehr scharf begrenzte, graubraune Ring.

### Zusammenfassung

Es wird eine einfache Methode beschrieben, um eine quantitative Bestimmung des in einem Tropfen (0,001 bis 0,05 ml) gelösten Jodids, Bromids und Chlorids durchführen zu können. In die Mitte eines mit Silberoxalat imprägnierten Weißbandfilters wird ein 0,05 bis  $1\mu\text{val}$  Halogenid enthaltender Probetropfen aufgebracht. Die durch fraktionierte Fällung der Halogenide entstehenden und nach geeigneter Entwicklung differenzierbaren Ringflächen werden ausgemessen. Aus dem Verhältnis dieser Flächeninhalte zu dem Inhalt der mit Silberoxalat imprägnierten Fläche sind die Absolutmengen der Halogenide im Probetropfen mit einer Genauigkeit von  $\pm 10$  Rel.-% zu bestimmen.

Mit Silberoxalat imprägniertes Filtrierpapier eignet sich auch dazu, trägerfreies, radioaktives Jod nach Zusatz einer berechenbaren Menge Jodid auf eine dem Zählrohr entsprechende Papierfläche gleichmäßig zu verteilen und so einer fehlerfreien Messung zuzuführen.

### Summary

A simple method is described for the quantitative determination of iodide, bromide, and chloride dissolved in one drop (0.001–0.05 ml). A drop containing 0.05 to  $1\mu\text{val}$  halide is placed in the middle of a White Ribbon paper impregnated with silver oxalate. The fractionally precipitated halides are developed in an appropriate manner and the ring surfaces which are readily differentiated are measured. The ratio of these areas to the content of the areas impregnated with silver oxalate forms the basis of the procedure for determining the absolute amounts of the halides in the test drop with an accuracy of  $\pm 10$  relative %.

Filter paper impregnated with silver oxalate is also suitable for uniformly distributing over a paper area, corresponding to the counting tube, carrier-free radioactive iodine and thus bring about a measurement that is free of error.

### Résumé

Description d'une méthode simple permettant de déterminer quantitativement les iodures, bromures et chlorures dissous dans une goutte de liquide (0,001 à 0,05 ml). Au centre d'un papier filtre à bande blanche imprégné d'oxalate d'argent, on dépose une goutte contenant 0,05 à  $1\mu\text{val}$  d'halogénure. Après précipitation fractionnée des halogénures et développement approprié, il apparaît des surfaces annulaires que l'on peut différencier et mesurer. Le rapport des aires de ces surfaces à l'aire de la surface imprégnée d'oxalate d'argent, permet de déterminer les quantités absolues des halogénures contenues dans la goutte de prise d'essai avec une précision relative de  $\pm 10\%$ .

Le papier filtre imprégné d'oxalate d'argent permet également, après addition d'une quantité d'iodure calculable de répartir uniformément de l'iode radioactif libre sur une surface de papier appropriée au tube compteur et par conséquent d'effectuer une mesure non entachée d'erreur.

#### Literatur

<sup>1</sup> H. Weisz, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1954**, 140.

<sup>2</sup> F. Feigl, *Spot Tests*, Bd. 1, 4. Aufl. Amsterdam: Elsevier. 1954. S. 370; vgl. hierzu A. R. Ubbelohde, *Analyst* **59**, 339 (1934).

Aus dem Laboratorium Dr. V. Anger, Wien XVIII

## Eine neue empfindliche Tüpfelreaktion auf Zink

Von

V. Anger

*(Eingegangen am 19. Januar 1959)*

Zinksalze bilden mit Kaliumferrocyanid in saurer Lösung weißes, schwerlösliches Zinkeyanoferrat. Diese Reaktion ist bei Abwesenheit sonstiger mit Ferrocyanid fällbarer Ionen charakteristisch für Zink und besonders geeignet zur Unterscheidung gegenüber Aluminium und Chrom. Da weiße Niederschläge in kleinen Mengen schlecht sichtbar sind, hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese Fällung farbig zu erhalten. So wurde die Oxydation von Dimethylanilin<sup>1</sup>, 3,3'-Dimethylnaphthidin<sup>2</sup> und p-Phenetidin<sup>3</sup> durch Kaliumferricyanid bei gleichzeitiger Fällung des entstehenden Cyanoferroats durch Zink zur Anfärbung des Niederschlages benützt. Alle diese Nachweise werden aber von den Ionen der Metalle Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Kobalt, Nickel, Mangan, Eisen und Uran und außerdem durch oxydierende Anionen gestört. Außer Ferrocyanid bilden auch Komplexe des dreiwertigen Eisens unlösliche Zinksalze, z. B. Nitroprussidnatrium. Ausgehend von dieser Tatsache wurde eine Reihe organischer Cyanidkomplexe des zwei- und dreiwertigen Eisens auf ihre Eignung als Zinkreagens geprüft, und zwar solche, die sich durch intensive Färbung auszeichnen. Cyanoferroate mit komplex gebundenen Nitrosoverbindungen<sup>4</sup> und Hydrazinderivaten<sup>4</sup> sowie Cyanoferriate mit komplex gebundenen primären aromatischen Aminen<sup>5</sup> bilden Zinksalze, deren Färbung oft stark mit dem  $p_H$  der Lösung variiert; ihre Spezifität gegenüber Zink ist gleichfalls sehr unterschiedlich, ebenso die Farbtiefe. Am besten geeignet schienen die Cyanoferroatkomplexe mit Nitrosobenzol und p-Nitrosodimethylanilin. Während das Zinksalz des Natriumpentacyano-nitrosobenzolferroats bei jedem  $p_H$  violett ist, bildet sich mit dem Komplex des p-Nitrosodimethylanilins in ammoniakalischer und neutraler Lösung ein dunkelgrünes, in saurem Medium ein blaues Zinksalz. Bei der Bestimmung der Erfassungsgrenze der Reaktion beim Tüpfeln auf Filtrierpapier zeigte

sich, daß das letztgenannte Reagens die höchste Empfindlichkeit aufwies, obwohl dies nach seinem Verhalten gegenüber höher konz. Zinksalzlösungen (bis  $5\mu\text{g}$  im Tropfen) nicht zu erwarten war. Die Zinksalze der Cyanidkomplexe des dreiwertigen Eisens mit primären aromatischen Aminen, die je nach Wasserstoffionenkonzentration Zinksalze in bis zu vier verschiedenen Farben bilden, sind nicht so schwer löslich wie die der Eisen(II)-cyanidkomplexe mit Nitrosoverbindungen, doch dürften sich unter den Komplexen des dreiwertigen Eisens Stoffe finden lassen, die für Zn-Ionen in ammoniakalischer Lösung spezifisch sind. So reagiert z. B. Natriumpentacyanoanilinferriat in ammoniakalischer Lösung weder mit Cadmium noch mit Kupfer, sondern nur mit Zink.

Bis jetzt scheint sich aber Natriumpentacyano-p-nitrosodimethylanilin-ferroat am besten als Zinkreagens zu eignen. Mit Hilfe dieses intensiv grünen, leicht wasserlöslichen Salzes läßt sich Zink empfindlich in Form einer Tüpfelreaktion nachweisen.

#### *Ausführung der Reaktion*

Ein Tropfen der neutralen oder sauren Probelösung wird auf Filterpapier Schleicher & Schüll 597 aufgebracht und nach dem Aufsaugen mit einem Tropfen Reagenslösung angetüpfelt. Bei Anwesenheit von Zink wird ein grüner Ring sichtbar, der beim Antüpfeln mit 2-n Schwefelsäure nach Blau umschlägt, während die blaßgrüne Farbe der Reagenslösung ganz verschwindet.

Es stören Hg-, Cu-, Cd-, Co-, Ni-, Fe- und  $\text{UO}_2$ -Ionen, die ebenfalls dunkel gefärbte Ringe bilden. Fe(III)-Ionen lassen sich mit Fluorid maskieren, das die Reaktion auf Zink nicht stört.

*Erfassungsgrenze:*  $0,05\mu\text{g}$  Zink.

*Grenzkonzentration:* 1 : 1 000 000.

#### *Nachweis von Zink in Anwesenheit von Cu, Cd und Ni*

Von allen Ionen der 2. und 3. analytischen Gruppe geben nur Cu, Cd, Ni und Zn mit Ammoniak lösliche Komplexe. Von diesen bildet einzig das Zn ein in verd. Schwefelsäure lösliches Sulfid. Wenn also eine Lösung der oben genannten Ionen im ammoniakalischen Auszug mit Ammoniumsulfid behandelt wird, so werden alle Ionen als Sulfide gefällt. Beim Ansäuern mit 2-n Schwefelsäure geht nur das Zn in Lösung.

*Ausführung:* Ein Tropfen der ammoniakalischen Probelösung wird in einem Mikrotiegel mit einem Tropfen farblosen Ammoniumsulfids versetzt und nach 2 Minuten mit einigen Tropfen 2-n Schwefelsäure oder 2-n Salzsäure angesäuert; ein Tropfen des Tiegelinhalts wird auf Filterpapier gebracht und nach dem Einsaugen mit dem Reagens angetüpfelt. Ein grüner Ring um den zentralen dunklen Fleck der Sulfide zeigt Zn an.

*Erfassungsgrenze:*  $2\mu\text{g}$  Zink neben der 1500fachen Menge Cu, Cd und Ni.

*Reagens:* 20 mg Natriumpentacyanoamminferroat und 10 mg p-Nitrosodimethylanilin werden in 100 ml Wasser gelöst; die Lösung soll zirka 15 Minuten bei hellem Licht stehen, bevor sie verwendet wird.

Da der als Reagens auf Zink verwendete Komplex auch mit Cadmium unter Bildung eines malachitgrünen Cadmiumsalzes reagiert, wenn auch mit geringerer Empfindlichkeit, so läßt er sich zum Nachweis von Cadmium neben Kupfer innerhalb des Analysenganges verwenden, wobei sich die Verwendung des giftigen Kaliumcyanids umgehen läßt.

#### *Ausführung des Nachweises von Cadmium neben Kupfer*

Die ammoniakalische, Kupfer und Cadmium enthaltende Probelösung wird mit Ammoniumrhodanid und Natriumsulfit versetzt, mit Essigsäure oder verd. Schwefelsäure angesäuert und so lange erwärmt, bis die anfangs dunkelgrüne Färbung verschwunden ist und sich ein weißer Niederschlag gebildet hat. Ein Tropfen der jetzt farblosen Lösung wird auf Filtrierpapier gebracht und nach Einsaugen ungeachtet des weißen Niederschlages von Kupfer(I)-rhodanid mit einem Tropfen der oben beschriebenen Reagenslösung angetupfelt. Ein malachitgrüner Ring zeigt Cadmium an.

*Erfassungsgrenze:* 0,5 µg Cd neben der 100fachen Menge Cu.

#### **Zusammenfassung**

Das leicht zugängliche Natriumpentacyano-p-nitrosodimethylanilinferroat läßt sich als empfindliches und hinreichend spezifisches Zinkreagens für eine Tüpfelreaktion verwenden; es ermöglicht auch den Nachweis von Cadmium neben Kupfer ohne Verwendung von Kaliumcyanid.

#### **Summary**

The readily available sodium pentacyano-p-nitrosodimethylanilineferroate can serve as a sensitive reagent for zinc that is sufficiently specific for a spot test reaction. It permits likewise the detection of cadmium in the presence copper without the use of potassium cyanide.

#### **Résumé**

Le pentacyano-p-nitrosodiméthylaniline-ferroate de sodium est une substance que l'on peut obtenir facilement et qui constitue un réactif sensible et suffisamment spécifique du zinc pour une réaction à la touche; il permet également l'identification du cadmium en présence de cuivre sans emploi de cyanure de potassium.

#### **Literatur**

- <sup>1</sup> E. Eegriwe, Z. analyt. Chem. **74**, 228 (1928).
- <sup>2</sup> R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen, Analyst **76**, 378 (1951).
- <sup>3</sup> L. Szebellédy und I. Tanay, Z. analyt. Chem. **106**, 342 (1936).
- <sup>4</sup> O. Baudisch, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 413 (1921); F. Feigl, V. Anger und O. Frehden, Mikrochem. **15**, 181 (1934).
- <sup>5</sup> V. Anger, Mikrochim. Acta [Wien] **2**, 3 (1937).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität  
Graz

## **Die Trennung von Nickel und Kobalt unter Verwendung von Tributylphosphat als Extraktionsmittel**

Von

**A. Musil und G. Weidmann**

Mit 2 Abbildungen

*(Eingegangen am 21. Januar 1959)*

### **I. Einleitung**

In den letzten Jahren hat die Anwendung organischer Flüssigkeiten als Extraktionsmittel auf dem Gebiet der anorganischen Analyse immer mehr an Bedeutung gewonnen<sup>1</sup>. Tributylphosphat (TBP) ist als Extraktionsmittel erst durch die Erfolge bekannt geworden, die man bei der Trennung von Uranspaltprodukten und der Trennung der Seltenen Erden erzielte<sup>2</sup>. Dies veranlaßte uns, TBP als Extraktionsmittel für die Schwermetalle Nickel und Kobalt zu prüfen.

In qualitativen Voruntersuchungen konnte festgestellt werden, daß sich Kobaltsalze bei für ihre Blaufärbung hinreichender Acidität zwischen der wäßrigen und der TBP-Phase verteilen, während Nickel dieses Verhalten nicht zeigt. Aus der blau gefärbten TBP-Phase ließ sich anschließend das Kobalt durch Wasser leicht ausschütteln.

### **II. Ermittlung der Verteilungskoeffizienten des Kobalts zwischen Wasser und TBP**

Dieses für Kobalt spezifische Verhalten wurde durch Messung der Verteilungskoeffizienten genauer untersucht. Zur Reinigung des TBP von Resten von Butanol, Mono- und Dibutylphosphat wurde es dreimal mit dem gleichen Volumen 1-n Natronlauge und anschließend mit 0,1-n Salpetersäure gewaschen. Darauf wurde durch Schütteln mit dest. Wasser die Salpetersäure vollständig entfernt. Die Entmischungsgeschwindigkeit der Wasser-TBP-Emulsion ist vom Säuregehalt der

wäßrigen Phase abhängig und für schwächere als 5-n Säuren gering. Zur besseren Phasentrennung wurde das TBP mit Toluol im Volumenverhältnis 2 : 1 gemischt. Vor Verwendung des Gemisches muß man es zweimal mit einer Säure durchschütteln, deren Konzentration die gleiche ist, wie in der zu extrahierenden Lösung. Damit ist das TBP/Toluol-Gemisch eingestellt.

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurden 100 mg  $\text{Co}^{2+}$  in je 50 ml verschieden konz. Salzsäure gelöst und mit 50 ml eines entsprechend eingestellten TBP/Toluol-Gemisches geschüttelt. Die blau gefärbte organische Phase wurde abgehebert und der Co-Gehalt der wäßrigen Phase elektrolytisch er-

Tabelle 1

| Mol HCl/l | mg Co<br>in TBP | mg Co<br>in HCl | D     |
|-----------|-----------------|-----------------|-------|
| 9,4       | 59,1            | 40,9            | 1,444 |
| 8,3       | 55,68           | 44,32           | 1,256 |
| 7,5       | 50,5            | 49,5            | 1,020 |
| 6,75      | 41,1            | 58,9            | 0,697 |
| 6,25      | 30,7            | 69,3            | 0,443 |

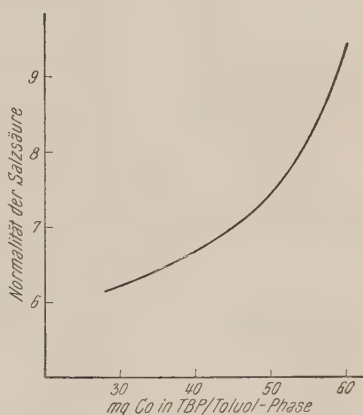


Abb. 1

mittelt. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 1 und Abb. 1 ersichtlich. Bei Kenntnis des Verteilungskoeffizienten  $D$  (Tabelle 1) läßt sich die Anzahl der nötigen Extraktionen mit dem jeweils gleichbleibenden Volumen Extraktionsmittel berechnen, um die Anfangskonzentration der wäßrigen Phase bis auf einen bestimmten Rest herabzusetzen.

Soll etwa das Kobalt bis auf einen Rest von 0,5 mg aus der wäßrigen Phase entfernt werden, so sind bei 8,3-n (bzw. 6,25-n) Salzsäurekonzentration praktisch 7 (bzw. 15) Extraktionsstufen erforderlich. Dies stimmt gut mit unseren Resultaten überein.

### III. Die Bestimmung von Kobalt neben Nickel

Zur analytischen Bestimmung von Kobalt neben Nickel wurde zuerst der Verteilungskoeffizient des Kobalts bei verschiedenen Nickelkonzentrationen in der wäßrigen Phase untersucht. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, beeinflußt selbst ein dreifacher Nickelüberschuß die Verteilung des Kobalts zwischen 8,3-n Salzsäure und TBP/Toluol-Phase nicht merklich.

Die Summe des Co- und Ni-Gehaltes wurde in der wäßrigen Phase elektrolytisch bestimmt. Zur Ermittlung unbekannter Co- und Ni-Gehalte wird folgendes Verfahren vorgeschlagen, dessen Arbeitsbedingungen jenen in Tabelle 2 angepaßt sind.

Tabelle 2

| mg Ni | mg Co | mg Co in TBP | mg Co in HCl | D     | Differenz zu Tabelle 1 |
|-------|-------|--------------|--------------|-------|------------------------|
| 100   | 100   | 55,8         | 44,2         | 1,262 | — 0,006                |
| 150   | 100   | 55,0         | 45,0         | 1,222 | — 0,034                |
| 200   | 100   | 55,5         | 44,5         | 1,247 | — 0,009                |
| 250   | 100   | 56,1         | 43,9         | 1,280 | + 0,024                |
| 300   | 100   | 56,0         | 44,0         | 1,272 | + 0,016                |

Man löst die Co-Ni-Probe in 50 ml einer 8,3-n Salzsäure und schüttelt mit 50 ml einer eingestellten TBP/Toluol-Mischung gut durch. Nach

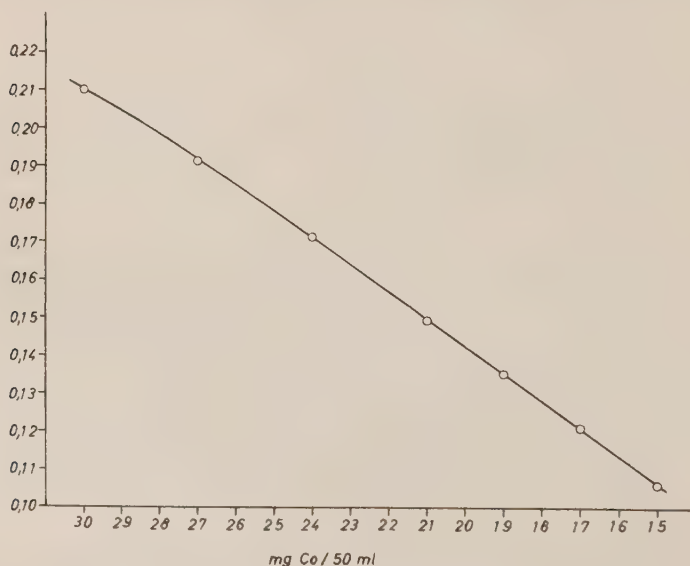


Abb. 2. Eichkurve für eine Co-Lösung, aufgenommen mit Elko-Photo-II; Filter S 49 E; Schichtdicke: 5 cm

Phasentrennung pipettiert man 25 ml der blau gefärbten organischen Phase ab und schüttelt das Co in einem zylindrischen Scheidetrichter (zur besseren Ausbildung der Grenzschichten) portionsweise mit einem genau bekannten Volumen dest. Wassers (insgesamt etwa 25 ml) aus.

Von der abgelaassenen wäßrigen Phase pipettiert man wiederum eine genau gemessene Menge (etwa 20 ml) ab, füllt sie in einem 50-ml-Maßkolben auf und kolorimetriert. Nach der in Abb. 2 wiedergegebenen Eichkurve läßt sich die extrahierte Co-Menge ermitteln. Auf Grund des bekannten Verteilungskoeffizienten kann der Co-Gehalt der wäßrigen Phase berechnet werden. Der Ni-Gehalt folgt aus der Differenz zur Gesamtmenge, die elektrolytisch bestimmt wird.

Tabelle 3. Bestimmung von Co in einer Co/Ni-Lösung

| mg Ni | Co <sub>w</sub> | Co <sub>org</sub> | mg Ni + Co | mg Co |
|-------|-----------------|-------------------|------------|-------|
| 100,8 | 43,9            | 55,2              | 144,7      | 99,1  |
| 150,6 | 44,2            | 56,1              | 194,8      | 100,3 |
| 201,1 | 44,1            | 55,3              | 245,2      | 99,4  |
| 249,0 | 44,5            | 55,9              | 293,5      | 100,4 |
| 298,8 | 44,6            | 56,2              | 343,5      | 100,8 |

Das verwendete TBP/Toluol-Gemisch wird nach Gebrauch zweimal mit dest. Wasser gewaschen und vor Wiederverwendung mit einer der zu extrahierenden Lösung entsprechenden konz. Säure erneut eingestellt.

Für veränderte Versuchsbedingungen müssen — dem Nernstschen Verteilungssatz Rechnung tragend — die entsprechenden Vorversuche und Eichreihen aufgestellt werden.

### Zusammenfassung

Tributylphosphat eignet sich zur Extraktion von Kobalt aus wäßrigen Lösungen. Es wird gezeigt, daß sich daraus eine Möglichkeit ergibt, Kobalt quantitativ von Nickel zu trennen. Eine hieraus folgende Analysenmethode zur Bestimmung von Kobalt in Nickel wird beschrieben.

### Summary

Tributyl phosphate is suitable for the extraction of cobalt from aqueous solutions. It is shown that this provides a possibility of separating cobalt quantitatively from nickel. An analytical method developed from this finding was developed for the determination of cobalt and nickel.

### Résumé

Le tributylphosphate est approprié à l'extraction du cobalt de solutions aqueuses. Les auteurs montrent qu'il en résulte une possibilité de séparer quantitativement le cobalt du nickel. Par la suite, ils en déduisent une méthode d'analyse pour le dosage du cobalt dans le nickel.

### Literatur

<sup>1</sup> *J. W. Coddington, W. O. Haas jr. und F. K. Heumann*, Ind. Eng. Chem. **50**, 145 (1958); *L. L. Burger und E. D. McClanahan*, Ind. Eng. Chem. **50**, 153 (1958); *G. H. Morrison und H. Freiser*, Solvent Extraction in Analytical Chemistry. New York: Wiley. 1957.

<sup>2</sup> *D. F. Peppard, G. W. Mason und M. V. Gergel*, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 307 (1956/57); *D. Scargill, K. Alcock, J. M. Fletcher, E. Hesford und H. A. C. McKay*, J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 304 (1957); *D. F. Peppard, W. J. Driscoll, R. J. Sironen und S. McCarty*, J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 326 (1957); *R. P. Cox, H. C. Peterson und G. H. Beyer*, Ind. Eng. Chem. **50**, 141 (1958).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität  
Graz

## Bestimmung des zwei- und dreiwertigen Eisens mit hydrazindithiocarbaminsaurem Hydrazonium auf kolorimetrischem oder spektrophotometrischem Wege

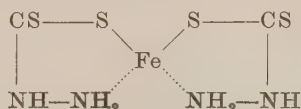
Von

A. Musil und W. Haas

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Januar 1959)

Hydrazindithiocarbaminsaures Hydrazonium reagiert mit den meisten Schwermetallen in neutral bis schwach saurem Gebiet unter Bildung verschieden gefärbter Niederschläge, die mit Ausnahme der Kupferverbindung in verd. Salpetersäure löslich sind. Das dreiwertige Eisen bildet mit dem Reagens einen grünlich-schwarzen Niederschlag, während das zweiwertige Eisen in acetatgepuffter Lösung einen violett gefärbten, löslichen Komplex folgender Zusammensetzung gibt:



Da auf Grund einiger Vorversuche die große Empfindlichkeit der Reaktion klar hervortrat, versuchten wir, diese Farbreaktion spektrophotometrisch oder kolorimetrisch auszuwerten.

### Herstellung des Reagens

12,5 ml Hydrazinhydrat (80%ig), das sind 0,2 Mol, werden in 100 ml Alkohol gelöst und mit Eis gekühlt. In diese Lösung werden 6 ml Schwefelkohlenstoff, das ist 0,1 Mol, unter kräftigem Rühren allmählich zugetropft. Das kristalline weiße Reagens scheidet sich sofort aus und muß zur endgültigen Reinigung nach dem Absaugen nur noch mit Alkohol und anschließend mit Äther gewaschen werden. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, allerdings ist die wäßrige Lösung nur einen Tag beständig; dann

scheidet sich Schwefel in kolloidaler Form ab. Das feste Reagens ist im Vakuumexsikkator unbegrenzt haltbar.

### *Absorptionskurven des Reagens und des Eisenkomplexes*

Die Lösungen, die zur Ausmessung der Absorptionskurven dienten, enthielten 10 mg Reagens in 100 ml Wasser bzw. 120  $\mu\text{g}$  Eisen(II) und 10 mg Reagens in dem gleichen Volumen. Die Eisen(II)-konzentration

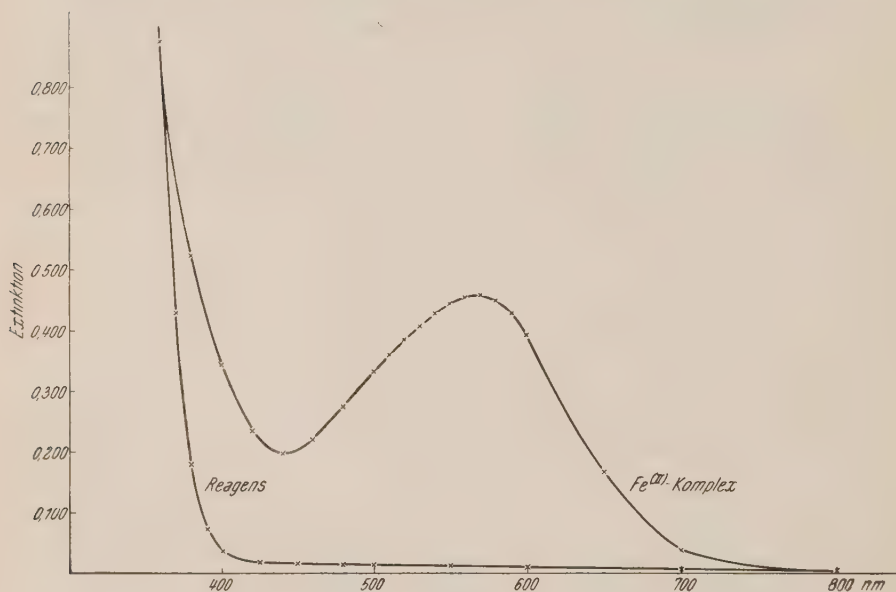


Abb. 1

betrug demnach 1,2  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . Als Vergleichslösung diente in beiden Fällen Wasser. Die Extinktionswerte wurden mit einem Zeiss-Spektrophotometer PMQ II bestimmt. Wie aus der Abb. 1 zu ersehen ist, weist der Eisen(II)-komplex bei 570 nm ein Maximum auf.

### *Aufstellung der Eichkurve für die spektrophotometrische Bestimmung des Eisen(II)*

Als Eisenstandard diente eine Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung, deren genauer Gehalt an Eisen(II) durch verschiedene Methoden bestimmt wurde. Durch entsprechendes Verdünnen dieser Eisenlösung stellten wir drei Lösungen her, die je ml 1, 10 bzw. 100  $\mu\text{g}$  Eisen(II) enthielten. Wechselnde Mengen dieser Lösungen verdünnten wir mit Wasser auf ungefähr 80 ml, setzten 10 mg Reagens (gelöst in 10 ml Wasser) zu und

füllten mit Wasser auf genau 100 ml. Die Extinktion der violett gefärbten Lösung wurde nach 5 bis 10 Minuten bei 570 nm gemessen und ergab die in Tabelle 1 angeführten Werte. Sie zeigen, daß das Lambert-Beersche Gesetz in dem Bereich von 0,01 bis 5,0  $\mu\text{g}$  Fe/ml erfüllt wird. Für höhere Konzentrationen trifft dies nicht zu.

Tabelle 1

| Eisen(II) $\mu\text{g/ml}$ | Extinktion |                                      | Differenz |
|----------------------------|------------|--------------------------------------|-----------|
|                            | gefunden   | nach der aus-<br>gleichenden Geraden |           |
| 0,01                       | 0,004      | 0,003                                | 0,001     |
| 0,05                       | 0,017      | 0,015                                | 0,002     |
| 0,10                       | 0,033      | 0,029                                | 0,004     |
| 0,20                       | 0,059      | 0,059                                | 0,0       |
| 0,30                       | 0,089      | 0,089                                | 0,0       |
| 0,40                       | 0,119      | 0,118                                | 0,001     |
| 0,50                       | 0,150      | 0,148                                | 0,002     |
| 0,60                       | 0,180      | 0,178                                | 0,002     |
| 0,70                       | 0,210      | 0,207                                | 0,003     |
| 0,80                       | 0,240      | 0,236                                | 0,004     |
| 0,90                       | 0,270      | 0,266                                | 0,004     |
| 1,0                        | 0,300      | 0,296                                | 0,006     |
| 2,0                        | 0,600*     | 0,592                                | 0,008     |
| 3,0                        | 0,895*     | 0,888                                | 0,007     |
| 4,0                        | 1,175*     | 1,184                                | 0,009     |
| 5,0                        | 1,475*     | 1,475                                | 0,0       |

\* Gemessen wurde mit der 10-mm-Küvette und umgerechnet auf 50 mm Schichtdicke.

#### *Zeitabhängigkeit der Farbintensität des Eisen(II)-komplexes*

Nach einigen Vorversuchen stellten wir fest, daß die Intensität des Farbkomplexes in den ersten 5 Minuten stark zunimmt und nach Erreichen des Maximums längere Zeit konstant bleibt. Die Lösung, die zum Messen der Zeitabhängigkeit benutzt wurde, stellten wir her durch Vermischen von 90 ml Eisen(II)-lösung [ $90 \mu\text{g}$  Eisen(II)] und 10 ml Reagenslösung (10 mg Reagens). Der violette Eisen(II)-komplex wurde bei 570 nm in der 50-mm-Küvette gemessen. Die hierbei erhaltenen Werte führen zu der in Abb. 2 wiedergegebenen Kurve a.

#### *Aufstellung der Eichkurve für die spektrophotometrische Bestimmung des Eisen(III)*

Nachdem sich ergeben hatte, daß Eisen(II) mit Hilfe der beschriebenen Reaktion sehr exakt und rasch bestimmt werden kann, stellten wir Versuche an, auch dreiwertiges Eisen über das Eisen(II) spektrophoto-

metrisch zu erfassen. Als geeignetes Reduktionsmittel, das sich dem Reagens gegenüber neutral verhält, wählten wir Ascorbinsäure, die in einer Konzentration von 1 mg/ml angewandt wurde. Als Standard diente eine Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung, deren genauer Gehalt an Eisen(III) durch mehrfache Bestimmungen gesichert war. Zur Unterdrückung der Hydrolyse wurde diese Lösung an Schwefelsäure 0,001-n gemacht. Wie oben beim Eisen(II), wurde durch Verdünnen mit Wasser

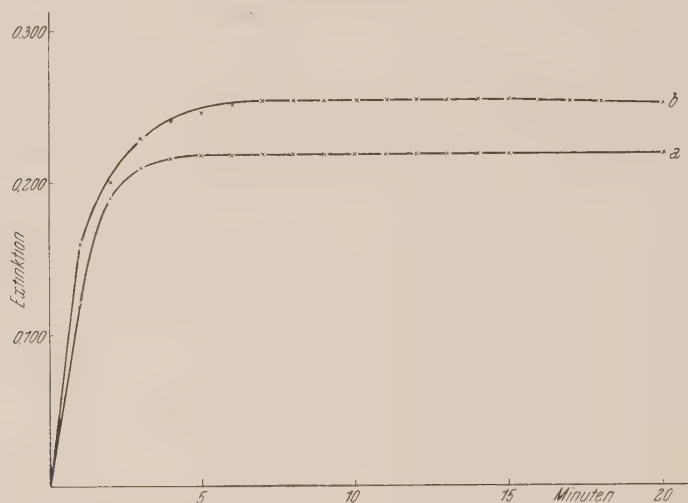


Abb. 2

auf eine Konzentration von 1  $\mu\text{g}$  Fe/ml gebracht. Wechselnde Mengen dieses mit Ascorbinsäure reduzierten Standards versetzten wir mit 5 ml Natriumacetatlösung (250 mg Natriumacetat), da diese pH-Einstellung sich am besten für die Ausbildung des Farbkomplexes eignete. Die reduzierte, gepufferte Lösung wird mit Wasser auf ungefähr 80 ml ver-

Tabelle 2

| Eisen (III) $\mu\text{g/ml}$ | Extinktion |                                      | Differenz |
|------------------------------|------------|--------------------------------------|-----------|
|                              | gefunden   | nach der aus-<br>gleichenden Geraden |           |
| 0,01                         | 0,009      | 0,009                                | 0,0       |
| 0,05                         | 0,031      | 0,033                                | 0,002     |
| 0,10                         | 0,064      | 0,062                                | 0,002     |
| 0,20                         | 0,122      | 0,122                                | 0,0       |
| 0,30                         | 0,179      | 0,181                                | 0,002     |
| 0,40                         | 0,242      | 0,242                                | 0,0       |

dünnt, hierauf mit 10 ml Reagenslösung versetzt und mit Wasser genau auf 100 ml aufgefüllt. Gemessen wurde wiederum bei einer Wellenlänge von 570 nm mit der 50-mm-Küvette. Die so erhaltenen Werte sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Aus diesen Werten ist zu ersehen, daß für diesen Fall das Lambert-Beersche Gesetz für den Bereich von 0,01 bis 0,4  $\mu\text{g}$  Eisen(II) bzw. Eisen(III) erfüllt ist.

#### *Aufstellung der Eichkurve für die kolorimetrische Bestimmung des Eisen(III)*

Da die spektrophotometrische Bestimmung des dreiwertigen über das zweiwertige Eisen, nur in dem Bereich von 0,01 bis 0,4  $\mu\text{g/ml}$  möglich ist, versuchten wir, den Vermessungsbereich durch Verwendung des lichtelektrischen Kolorimeters nach Dr. B. Lange zu erweitern. Die Lösungen für diese Messungen stellten wir auf folgende Weise her: Der Eisen(III)-standard wurde auf eine Konzentration von 10  $\mu\text{g Fe/ml}$  verdünnt; 1 bis 20 ml dieser Lösung reduzierten wir mit 5 ml Ascorbinsäurelösung. Die nun vorliegende Eisen(II)-lösung wurde mit 5 ml Natriumacetatlösung gepuffert und mit Wasser auf ungefähr 80 ml verdünnt. Nach Zusatz von 10 ml Reagenslösung wurde mit Wasser genau auf 100 ml aufgefüllt und im Kolorimeter gemessen. Zur Vergrößerung der Empfindlichkeit wurde das Grünfilter vorgeschaltet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

| Eisen(III) $\mu\text{g/ml}$ | Extinktion |                                      | Differenz |
|-----------------------------|------------|--------------------------------------|-----------|
|                             | gefunden   | nach der aus-<br>gleichenden Geraden |           |
| 0,1                         | 0,027      | 0,027                                | 0,0       |
| 0,2                         | 0,053      | 0,054                                | 0,001     |
| 0,3                         | 0,080      | 0,081                                | 0,001     |
| 0,4                         | 0,106      | 0,108                                | 0,002     |
| 0,5                         | 0,133      | 0,135                                | 0,002     |
| 1,0                         | 0,270      | 0,270                                | 0,0       |
| 1,5                         | 0,402      | 0,405                                | 0,003     |
| 2,0                         | 0,540      | 0,540                                | 0,0       |

#### *Zeitabhängigkeit der Farbintensität des Eisen(II)-komplexes nach vorhergegangener Reduktion des dreiwertigen Eisens*

Auch nach Reduktion mit Ascorbinsäure zeigt die Farbintensität des Eisen(II)-komplexes in den ersten Minuten nach dem Zusatz des Reagens einen starken Anstieg; das Maximum ist nach der 7. Minute erreicht.

Hierauf bleibt die Intensität bis zur 16. Minute konstant, um dann sehr langsam, aber doch merklich abzusinken. Die Lösung für diesen Versuch wurde hergestellt durch Reduktion von 50 ml Eisen(III)-lösung ( $\equiv 50 \mu\text{g Fe}$ ) mit 5 ml Ascorbinsäurelösung, Pufferung mit 10 ml Natriumacetatlösung und Zusatz von 10 ml Reagenslösung. Nach Verdünnen dieser Mischung auf genau 100 ml wurde bei 570 nm in der 50-mm-Küvette gemessen.

Tabelle 4

| Zugesetztes Kation |                  | Extinktion | Abweichung |
|--------------------|------------------|------------|------------|
| Art                | $\mu\text{g/ml}$ |            |            |
| $\text{Zn}^{2+}$   | 1                | 0,265      | 0,005      |
|                    | 5                | 0,255      | 0,015      |
|                    | 10               | 0,250      | 0,020      |
|                    | 50               | Trübung    | —          |
| $\text{Al}^{3+}$   | 12               | 0,265      | 0,005      |
|                    | 40               | 0,258      | 0,012      |
|                    | 120              | 0,250      | 0,020      |
|                    | 200              | 0,220      | 0,050      |
| $\text{Ti}^{4+}$   | 1—50             | 0,270      | 0,0        |
| $\text{W}^{6+}$    | 1                | 0,270      | 0,000      |
|                    | 4                | 0,260      | 0,010      |
|                    | 10               | 0,260      | 0,010      |
|                    | 40               | 0,240      | 0,030      |
|                    | 160              | 0,160      | 0,110      |
| $\text{V}^{5+}$    | 10               | 0,270      | 0,0        |
|                    | 30               | 0,275      | 0,005      |
|                    | 50               | 0,310      | 0,040      |
| $\text{Ni}^{2+}$   | 0,1              | 0,260      | 0,010      |
|                    | 0,5              | 0,250      | 0,020      |
|                    | 1                | 0,245      | 0,025      |
| $\text{Co}^{2+}$   | 0,1              | 0,265      | 0,005      |
|                    | 0,5              | 0,270      | 0,0        |
|                    | 1                | 0,275      | 0,005      |
| $\text{Mn}^{2+}$   | 10               | 0,270      | 0,0        |
|                    | 50               | 0,265      | 0,005      |
|                    | 100              | 0,265      | 0,005      |
|                    | 500              | 0,260      | 0,010      |
| $\text{Cr}^{3+}$   | 1—10             | 0,270      | 0,0        |
|                    | 50               | 0,330      | 0,060      |
| $\text{UO}_2^{2+}$ | 4                | 0,270      | 0,0        |
|                    | 20               | 0,280      | 0,010      |
|                    | 40               | 0,290      | 0,020      |
| $\text{Mo}^{6+}$   | 10—500           | 0,270      | 0,0        |

In Abb. 2 ist *a* die Zeitabhängigkeitskurve des aus Eisen(II) hergestellten Komplexes und *b* jene nach Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) und anschließender Komplexbildung gewonnene Kurve graphisch dargestellt.

#### *Einfluß anderer Kationen auf die kolorimetrische Eisenbestimmung*

Um die zulässige Konzentration eventuell in der Eisenlösung vorhandener anderer Kationen festzustellen, wurden jeweils 10 ml der Eisen(III)-standardlösung, deren Gehalt  $10\text{ }\mu\text{g Fe/ml}$  betrug, mit wechselnden Mengen verschiedener Metallsalze versetzt. Nach Reduktion des Eisen(III) zu Eisen(II) mit 5 ml Ascorbinsäurelösung und anschließender Pufferung mit 5 ml Natriumacetatlösung wurden 10 ml Reagenslösung zugesetzt und die Extinktion im Lange-Kolorimeter nach zirka 7 bis 8 Minuten gemessen. Eine reine Eisenlösung der angegebenen Konzentration zeigt, wie oben angegeben, eine Extinktion von 0,270. Die durch Fremdionen verursachten Abweichungen von diesem Wert sind in der nachstehenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten des Hydrazindithiocarbamins z. B. für andere Einzelbestimmungen oder auch Trennungen sind gegeben. Darüber wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

Für experimentelle Mitarbeit sei auch an dieser Stelle Herrn *H. Binder* bestens gedankt.

#### **Zusammenfassung**

Das Hydrazoniumsalz der Hydrazindithiocarbaminsäure reagiert mit zweiwertigem Eisen unter Bildung eines violett gefärbten Komplexes. Diese Reaktion ist für die spektrophotometrische und kolorimetrische Bestimmung auch sehr geringer Mengen Eisen(II) gut anwendbar. Nach Reduktion mit Ascorbinsäure läßt sich auch Eisen(III) nach dieser Methode bestimmen. Der störende Einfluß anderer Kationen bzw. deren höchstzulässige Konzentration wurde ermittelt.

#### **Summary**

The hydrazone salt of hydrazine dithiocarbamic acid reacts with divalent iron to yield a violet complex. This reaction is well suited for the spectrophotometric and colorimetric determination of even slight quantities of iron(II). Iron(III) can also be determined in this manner after reduction with ascorbic acid. The interfering effect of other cations and their maximum permissible concentration were determined.

#### **Résumé**

Le sel hydrazonium de l'acide hydrazinedithiocarbamique réagit avec le fer bivalent avec formation d'un complexe coloré violet. Cette réaction convient également fort bien à la détermination spectrophotométrique et colorimétrique de très petites quantités de fer(II). Cette méthode permet également de déterminer le fer(III) après réduction par l'acide ascorbique. L'influence gênante d'autres cations est indiquée par les auteurs ainsi que les limites supérieures des concentrations qu'ils ne doivent pas dépasser.

## Zur komplexometrischen Bestimmung des Natriums

Von

**A. Holasek und M. Dugandžić\***

*(Eingegangen am 2. März 1959)*

Da sich Zink gegen den Indikator Eriochromschwarz T (ET) mit einer 0,001-m Lösung von Äthylendiamintetra-acetat (ÄDTA) auf einen Tropfen genau titrieren läßt, lag der Gedanke nahe, das Natrium nach Fällung als Zink-Uranylacetat durch Titration des Zinks im Niederschlag zu bestimmen. Dieser Weg wurde bereits 1952 von *H. Flaschka*<sup>1</sup> vorgeschlagen. Wenn jedoch in der Lösung neben Zink auch Uranyl enthalten ist, so wird bei Verwendung stark verd. Maßlösungen (0,001-m) der Umschlag des Indikators ET unscharf.

Auf der Suche nach einem Indikator, der auch neben Uranyl die Titration von Zink mit 0,001-m Lösungen gestattet, wurde das Dithizon als besonders brauchbar gefunden. Dieser Indikator ist in rein wäßriger Lösung unbrauchbar. Titriert man jedoch in einer etwa 50%igen alkoholischen Lösung, so erhält man bei der Titration mit ÄDTA in schwach saurer Lösung auch bei Anwesenheit von Uranyl einen scharfen Umschlag von Rot nach Grünlich-gelb.

### *Reagenzien*

**Fällungsmittel:** Man bereitet sich eine Zink-Uranylacetat-Lösung nach einer üblichen Vorschrift, z. B. Lösung A: 20 g Uranylacetat und 12 ml 30%ige Essigsäure löst man unter Erwärmen in 100 ml Wasser; Lösung B: 60 g Zinkacetat und 6 ml 30%ige Essigsäure werden unter Erwärmen in 65 ml Wasser gelöst. Man mischt die heißen Lösungen A und B, läßt abkühlen und filtriert.

**Waschflüssigkeit:** 96%iges Äthanol, gesättigt mit Natriumzinkuranylacetat.

---

\* Pharmazeutisch-chemisches Institut, Pharmazeutische Fakultät, Belgrad, Deligradska 35.

Pufferlösung: 3,6 ml Eisessig und 12 g Natriumacetat löst man zu 1000 ml in Wasser.

Äthanol, 96%ig.

Indikatorlösung: Man bereitet sich eine möglichst konz. Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff.

Maßlösung: 0,001-m Lösung von Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure.

### Bestimmung

Man fällt das Natrium, indem man die Lösung mit dem zehnfachen Volumen an Fällungsmittel versetzt und einige Stunden stehen läßt. Man saugt mit einem Filterstäbchen (B 2) ab, wäscht dreimal mit Waschflüssigkeit, löst den Niederschlag in heißem Wasser, gibt das gleiche Volumen 96%iges Äthanol, 1 ml Pufferlösung und mehrere Tropfen Indikator zu und titriert, bis die rote Farbe in Gelb umschlägt.

### Zusammenfassung

Bei der Titration von Zink aus dem Niederschlag von Natrium-Zinkuranylacetat wird statt des früher vorgeschlagenen Indikators Eriochromschwarz T der Indikator Dithizon verwendet. Dadurch wird auch bei Titrationen mit 0,001-m Lösungen ein scharfer Umschlag erzielt.

Tabelle 1

| Natrium         |                | Natrium         |                |
|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| vorgelegt<br>µg | gefunden<br>µg | vorgelegt<br>µg | gefunden<br>µg |
| 188             | 191            | 159             | 159            |
|                 | 189            |                 | 161            |
|                 | 189            |                 | 162            |
|                 | 188            |                 | 161            |
|                 | 189            |                 | 157            |
|                 | 186            |                 | 159            |
| 94              | 94             | 80              | 84             |
|                 | 92             |                 | 76             |
| 239             | 242            | 318             | 74             |
|                 | 239            |                 | 322            |
|                 |                |                 | 322            |

### Summary

Dithizone is used in place of Eriochrome black T previously suggested as indicator in the titration of zinc contained in the precipitate of sodium-zinc-uranyl acetate. A sharper change is thus observed even with 0.001 M solutions.

### Résumé

Lors du titrage du zinc dans le précipité d'acétate d'uranyle de zinc et de sodium, les auteurs emploient comme indicateur la dithizone au lieu du Noir Eriochrome T qui avait été précédemment recommandé. Il est ainsi possible d'obtenir un virage très net, même pour des titrages effectués avec des solutions 0,001 M.

### Literatur

- <sup>1</sup> H. Flaschka, Mikrochem. 39, 391 (1952).

## Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

### Das VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale

findet vom 14. bis 19. September 1959 in Luzern (Schweiz) statt.

Es werden folgende Hauptthemen behandelt:

1. Emissionsspektroskopie (Flammen-, Bogen-, Funkenspektroskopie, Direct Reading, Vakuumspektroskopie).
2. Fluoreszenzspektroskopie (Röntgen- und Elektronenstrahlfluoreszenzspektroskopie).
3. Massenspektroskopie.

Das Programm des Kongresses umfaßt Hauptvorträge und Kurzvorträge. Der Tagung wird eine Instrumentenausstellung angegliedert.

Titel und eine Zusammenfassung von Kurzvorträgen über theoretische Grundlagen, Instrumentation, Methodik, spezielle Anwendungen etc. zu den Hauptthemen sind bis *15. Mai 1959* einzureichen. Es besteht keine Gewähr, daß Kurzreferate, die nach diesem Termin eingehen, noch berücksichtigt werden können.

Die Anmeldungen von Kurzvorträgen sowie alle übrigen Korrespondenzen sind ausschließlich an nachstehende Anschrift zu richten:

VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale  
Postfach  
Schaffhausen/Schweiz.

Es wird gebeten, sich wenn möglich einer der drei offiziellen Kongresssprachen, Deutsch, Französisch oder Englisch zu bedienen.

## The Society for Analytical Chemistry

### Ordinary Meeting of the Midlands Section

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Tuesday, January 13th, 1959, in the Mason Theatre, The University, Edmund Street, Birmingham 3. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *R. Belcher*, F. R. I. C., F. Inst. F.

A discussion on "The Analytical Chemistry of Cobalt and Nickel" was opened by *A. J. Brookes*, A. R. I. C., A. C. T., Senior Development Chemist, Wiggin Chemical Laboratory. The remarks were in the nature of a review of some of the more important aspects and problems of the analytical chemistry of cobalt and nickel. Owing to the wide field in which these metals and their alloys were involved such a short review must of necessity be rather lacking in detail.

### Annual General Meeting of the Scottish Section

The Twenty-fourth Annual General Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 1.30 p.m. on Friday, January 30th, 1959, at the James Craig Restaurant, 10 Woodlands Road, Glasgow C. 3, under the Chairmanship of Dr. *Magnus Pyke*, F. R. I. C., F. R. S. E.

The following were elected Officers of the Section for the forthcoming year:

*Chairman:* Mr. *A. N. Harrow*, A. H.-W. C., F. R. I. C.

*Vice-Chairman:* Mr. *A. F. Williams*, B. Sc., F. R. I. C.

*Hon. Secretary & Treasurer:* Mr. *J. Brooks*, M. A., A. R. I. C., Nobel Division, Analytical Research Section, Ardeer Factory, Stevenston, Ayrshire.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Section at which the following paper was presented and discussed:

"The Identification of Artificial Colouring Matter in Food", by *P. S. Hall*, B. Sc., F. R. I. C. (Bernard Dyer & Partners, London).

### Annual General Meeting of the North of England Section

The Thirty-fourth Annual General Meeting of the North of England Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 2.15 p.m. on Saturday, January 31st, 1959, at the Nag's Head Hotel, Lloyd Street, Manchester. The Chairman of the Section, Mr. *A. N. Leather*, B. Sc., F. R. I. C., presided.

The following were elected Officers of the Section for the forthcoming year:

*Chairman:* Dr. *J. R. Edisbury*.

*Vice-Chairman:* Mr. *J. Markland*.

*Hon. Secretary & Treasurer:* Mr. *B. Hulme*, Ch. Goldrei, Foucard & Son Ltd., Brookfield Drive, Liverpool 9.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Section at which the following paper was presented and discussed:

"Synthetic Foodstuff Colours — Control of Quality", by *H. E. Stagg*, B. Sc., F. R. I. C.

### Annual General Meeting of the Microchemistry Group

The Fifteenth Annual General Meeting of the Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.45 p.m. on Friday, February 20th, 1959, in the School of Pharmacy, 29/39 Brunswick Square, London W. C. 1. The Chair was taken by the Chairman of the Group, Mr. *D. F. Phillips*, F. R. I. C.

The following were elected Officers of the Group for the forthcoming year:

*Chairman:* Mr. *F. Holmes*.

*Vice Chairman:* Mr. *C. Whalley*.

*Honorary Secretary:* Mr. *D. W. Wilson*, Sir John Cass College, Jewry Street, Aldgate, London, E. C. 3.

*Honorary Treasurer:* Mr. *G. Ingram*.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Group, at which Mr. *D. F. Phillips*, F. R. I. C., presented the Retiring Chairman's Address. The Chair at this meeting was taken by the new Chairman of the Group, Mr. *F. Holmes*, B. Sc., A. R. I. C.

## Buchbesprechungen

**Gas Chromatography 1958.** Proceedings of the second symposium. Herausgegeben von *D. H. Desty*. XIII, 383 S. London: Butterworths Scientific Publications. 1958. 70s.

Selten wurde in der Geschichte der Chemie ein neues Hilfsmittel der Forschung so rapid entwickelt und so universell eingesetzt wie die Gaschromatographie. Obwohl die grundlegenden Arbeiten über die Adsorptionschromatographie durch *Cremer* und über Verteilungschromatographie durch *James* und *Martin* erst einige Jahre zurück liegen, so geht die Zahl der Veröffentlichungen bereits in die Tausende. Trotzdem bisher viel erreicht wurde, befindet sich die Entwicklung noch stark im Fluß. In dem Bestreben, die Fronten der Forschung aufzuzeigen, veranstaltet die Gas Chromatography Discussion Group alljährlich eine Diskusstagung. Das vorliegende Buch behandelt 28 ausgewählte Vorträge, die während des 2. internationalen Kongresses über Gaschromatographie vom 19. bis 23. Mai 1958 in Amsterdam gehalten wurden. Diese Beiträge sind für den Leser um so interessanter, weil daraus nicht nur die Meinung des Verfassers hervorgeht, sondern durch die meist sehr rege Diskussion, die ebenfalls abgedruckt ist, die Meinungen anderer Fachkollegen.

Das Buch gliedert sich in drei Teile. Der erste Teil behandelt die *Theorie der Gaschromatographie*. Man ersieht daraus, daß sich von den theoretischen Formulierungen, die zur Erfassung der Vorgänge in der Trennkolonne vorgeschlagen wurden, nur das Konzept von *Martin* und *Synge*, das allgemein für chromatographische Trennungen angegeben wurde, durchgesetzt hat. Speziell bei der Gaschromatographie werden heute ausschließlich die auf diesem Konzept aufgebauten Gleichungen von *van Dempter* bzw. *Keulemans* benützt. Besonderen Raum nimmt die Ermittlung physikalisch-chemischer Daten über die Verteilung der Probe zwischen stationärer Phase und Gasphase ein. Das Ziel dieser Arbeiten ist die richtige Wahl der stationären Phase auf Grund von Berechnungen, um von der bisherigen empirischen Wahl abgehen zu können. Ein besonderer Erfolg war den theoretischen Betrachtungen dadurch beschieden, daß es gelang, eine Kolonne von etwa 30 000 theoretischen Böden herzustellen, die diffizilste Trennungen erlaubt.

Der zweite Teil des Buches ist den *apparativen Fortschritten* vorbehalten. Es scheint, daß die heute meist gebräuchlichen physikalischen Detektoren zum Nachweis der aufgetrennten Substanzen, wie Katharometer und Gasdichtewaage, ihre vorherrschende Position verlieren würden zugunsten von Ionisationsdetektoren, die wesentlich empfindlicher und störungsfreier arbeiten. Mit diesen lassen sich noch  $10^{-9}$  g Substanz nachweisen. Hierdurch eröffnen sich große Ausblicke für die biologische und medizinische Forschung. Wachsende Bedeutung wird der quantitativen Auswertung der Chromatogramme beigemessen, wobei die Faktoren, die die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beeinflussen, erörtert werden. Einige Arbeiten befassen sich auch

mit der Aufnahme von Chromatogrammen, bei denen die Temperatur der Kolonne gleichmäßig gesteigert wird. Dies ermöglicht, z. B. Erdölproben in einem Gang zu analysieren.

Der dritte Teil des Buches ist der *Anwendung gaschromatographischer Methoden* gewidmet. Hier findet man ebenfalls eine ganze Reihe sehr interessanter Beiträge. So wurde z. B. die bekannte Trennung der Aminosäuren über ihre Ester nach *E. Fischer* chromatographisch durchgeführt, ein Verfahren, das schneller und präziser arbeitet als die Methode nach *Moore* und *Stein* mit Ionenaustauschern. Andere Arbeiten behandeln die Analyse essentieller Öle, Wachse, Schmieröle u. a. Auch die Darstellung von Reinstoffen in präparativem Maßstab ist nunmehr mit automatisierten gaschromatographischen Kolonnen möglich.

Zusammenfassend kann man sagen, daß in dem vorliegenden Buch die Fronten der Forschung auf dem Gebiete der Gaschromatographie in eindrucksvoller Weise aufgezeigt werden. Es kann daher für jeden, der sich mit der Entwicklung und Anwendung gaschromatographischer Methoden befaßt, wärmstens empfohlen werden.

G. Kainz-Wien

**Handbuch der Histochemie.** Unter Mitarbeit hervorragender Fachgelehrter herausgegeben von *W. Graumann* und *K. Neumann*. Band I: Allgemeine Methodik. Erster Teil: Gefriertrocknung. Fluoreszenzmikroskopie. Polarisationsmikroskopie. Mikrospektrophotometrie. Mikroradiographie. Autoradiographie. Immunhistologie. Mit 245 z. T. farb. Abb. u. 48 Tab., XVII, 697 S. Stuttgart: G. Fischer-Verlag. 1958. Ln. geb. DM 128,—. (Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes DM 115,—.)

Allein schon die Tatsache, daß sich berufene Fachleute zusammenschließen und die große Fülle der bisher erzielten Ergebnisse nach kritischer Sichtung in Form eines Handbuches herausgeben, zeigt, welche Bedeutung die Histochemie für die biologische Forschung erlangt hat. Diese Entwicklung wurde durch die Mikrochemie wesentlich beeinflusst, da viele der sehr empfindlichen mikrochemischen Methoden zum Nachweis der einzelnen Substanzen in der unzerstörten Zelle dienen. Aber auch die Forderungen der Histochemiker nach noch größerer Empfindlichkeit und noch größerer Genauigkeit der einzelnen Nachweisreaktionen werden die Mikrochemiker zur Entwicklung neuer Methoden anregen. So wird sicherlich das vorliegende Werk, in dem vor allem die theoretischen Grundlagen der vielfältigen Probleme histologischer Arbeitsmethoden eingehend besprochen werden, das besondere Interesse der Mikrochemiker hervorrufen.

Im ersten Abschnitt beschreibt *Neumann* die Grundlagen der Lyophilisation, die verschiedenen Verfahren der Gefriertrocknung von Gewebe für histologische und histochemische Untersuchungen, sowie spezielle histochemische Methoden für gefriergetrocknetes Gewebe. Ausgezeichnet ist der Beitrag von *de Lerma* über qualitative fluoreszenz-mikroskopische Untersuchungen und über quantitative Methoden der Fluoreszenzhistospektrophotometrie sowie über deren Anwendung bei den Untersuchungen verschiedener Gewebe. Sehr wertvoll für die praktische Arbeit sind die Ausführungen von *Gottschewski* über Apparate und Einrichtungen für qualitative fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen und von *Schmidt* über die Anwendung der Polarisationsmikroskopie in der Histochemie. Die klaren Darstellungen der Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der von *Caspersson* entwickelten Mikrospektrophotometrie und UV-Mikrospektrophotometrie durch *Nora* bzw. *Sandritter* zeigen, wie sehr die Arbeiten von

*Caspersson* und seinen Mitarbeitern die moderne Zellforschung begründen halfen. Ein weiterer Beitrag von *Neumann* beschäftigt sich mit den Anwendungsmöglichkeiten von Röntgenlicht für histochemische Untersuchungen, ein Verfahren, das als eines der elegantesten der Histochemie angesprochen werden kann. Der von *Harbers* in diesem Handbuche verfaßte Artikel „Autoradiographie als histochemisches Untersuchungsverfahren“ ist zweifellos einer der besten Beiträge, die bisher über Autoradiographie geschrieben wurden. Die Besprechung der Grundlagen der verschiedenen Methoden, die anschauliche Weise der Darstellung der Ergebnisse autoradiographischer Untersuchungen einzelner Organe und Geschwülste, der Anwendung in der speziellen Organpathologie, der Strahlenbiologie, der Immunbiologie, der Pharmakologie und für Untersuchungen an zoologischen und botanischen Objekten, muß als ganz hervorragend bezeichnet werden. Schließlich gibt *Mayersbach* im letzten Abschnitt einen Überblick über die Arbeitsweise, die Methodik und die bisherigen Ergebnisse der Immunhistologie.

Sämtliche Artikel dieses Bandes sind durch eine besondere Klarheit im Aufbau und in der Behandlung der schwierigen Materie ausgezeichnet und werden durch viele Abbildungen und umfassende Schrifttumsangaben auf das beste ergänzt. Die ganz hervorragende Ausstattung und die ausgezeichnete Wiedergabe der photographischen Aufnahmen entsprechen ganz der Tradition des Verlages.

Nach diesem vielversprechenden Anfang kann dem Erscheinen der nächsten Bände mit großer Erwartung entgegengesehen und dem Werke eine große Verbreitung gewünscht werden.

W. Stöckl-Wien

W. E. Petrascheck jr.: **Kohle.** Naturgeschichte eines Rohstoffes. (Verständliche Wissenschaft, 59. Bd.) Mit 64 Abb., VII, 104 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956. Ganzl. DM 7,80.

In dieser Reihe ist dies das zweite Buch dieses Titels. Das erste kam als 45. Band im Jahre 1940 heraus und hatte *K. A. Jurasky* zum Verfasser, der Dozent für Brennstoffgeologie der Bergakademie in Freiberg in Sachsen war und dort den Nachkriegswirren in tragischer Weise zum Opfer gefallen ist. Nun hat sich der Verlag in sehr dankenswerter Weise dazu entschlossen, eine Neubearbeitung des Themas „Kohle“ herauszubringen und sie der Neuauflage des Bandes „Erdöl“ der gleichen Reihe zur Seite zu stellen.

Man ist ja heute, in der Zeit einer allgemeinen Absatzkrise des Kohlenbergbaues, nur allzuleicht geneigt, die Bedeutung der Kohle als Rohstoff und Energiequelle gegenüber dem Erdöl, Erdgas und, in jüngster Zeit, auch gegenüber der Atomenergie zu unterschätzen. Aber schon die ersten Seiten des neuen Bandes belehren den Leser darüber, daß wir noch immer im „Kohlenzeitalter“ leben (auch heute decken die rund 1800 Millionen Tonnen Kohle, die jährlich auf der Erde gefördert werden, zur Hälfte den Energieverbrauch der Menschheit). Wenn auch der Anteil der Kohle am Gesamtenergieverbrauch ständig zurückgeht (in den USA sind es nur mehr 33%, in Westeuropa immerhin noch 77%), so wird andererseits die Kohle als Basis der sich immer weiter entwickelnden chemischen Industrie immer wertvoller — zu wertvoll, um einfach nur verheizt zu werden. Nach wie vor ist der Besitz von Kohlenlagerstätten ein ausschlaggebender Faktor für die wirtschaftliche Potenz eines Landes; das „Deutsche Wirtschaftswunder“ hat dies eindringlich vor Augen geführt.

Ein Vergleich des neuen Bandes „Kohle“ mit dem alten, heute vergriffenen, ist in zweifacher Hinsicht sehr interessant. Er zeigt die großen

Fortschritte der Kohlenforschung in den letzten 15 Jahren, die unsere Vorstellungen über das Wesen und Werden der Kohle zum Teil ganz wesentlich verändert haben. Es ist aber auch sehr reizvoll zu verfolgen, wie verschieden die Naturgeschichte der Kohle dargestellt werden kann, je nachdem, ob sich ein Botaniker oder ein Geologe dieser Aufgabe unterzieht. *Jurasky*, der Botaniker, geht von der pflanzlichen Ursubstanz aus und verfolgt ihr Schicksal während des Inkohlungsvorganges bis zu dem Endprodukt Anthrazit, bzw. Graphit. Der Geologe *Petrascheck* dagegen stellt die Beobachtungen in den Berg- und Tagbauen, im Laboratorium und unter dem Mikroskop in den Vordergrund und diskutiert erst zum Schluß die verschiedenen Theorien und Anschauungen über die Entstehung der Kohle. Dabei kommen auch die wirtschaftlichen Gesichtspunkte bei der Behandlung dieses wichtigen Rohstoffes zu ihrem Recht.

Der Chemiker wird in der sehr klar, übersichtlich und dabei fesselnd geschriebenen Darstellung jene Ergänzung finden, die er für ein wirkliches Verständnis dieses wichtigen chemischen Rohstoffes braucht. Nach einer Übersicht über Vorräte, Jahresproduktion, mittlere Flözstärke und Fördertiefe in den wichtigsten, Kohle produzierenden Erdteilen wird der Leser zunächst mit dem Gestein Kohle selbst bekannt gemacht: mit den verschiedenen Kohlearten, den Gefügebestandteilen, den physikalischen Eigenschaften und deren Beziehung zur „Reife“ der Kohle und schließlich ganz kurz mit den chemischen Baustoffen. Dann führt der Verfasser den Leser zu den Abbaustätten der Kohle und zu den rezenten Sumpfwäldern und Mooren, um an Hand der dort anzustellenden Beobachtungen die geologischen Voraussetzungen zu diskutieren, unter denen es in den Hauptbildungszeiten der Kohle (Karbon und Tertiär) zu so riesigen Anhäufungen pflanzlicher Substanz und zu deren Konservierung und Umbildung zur Kohle kommen konnte.

Besonders eingehend wird das Thema „Inkohlung“ behandelt. Hier setzt sich der Verfasser nicht nur mit den in der Natur geltenden Gesetzmäßigkeiten und den Zusammenhängen zwischen Reifungsgrad und geologischem Schicksal der Kohle auseinander, sondern auch mit den Postulaten der Chemiker, die zu den Folgerungen der Geologen oftmals in Widerspruch stehen. Diese Kapitel (S. 52 bis 72) werden das besondere Interesse der Chemiker erwecken. Die Schlußkapitel behandeln die Zerstörung von Kohlenflözen durch verschiedene geologische Ereignisse, die Arbeit des Geologen im Kohlenbergbau und die technologische Verwertbarkeit der Kohle. Sehr wertvoll ist eine Zusammenstellung der Kohlenförderung und der geschätzten Kohlenreserven in den verschiedenen Ländern der Erde und ein Verzeichnis der wichtigsten Fachliteratur am Ende des Büchleins.

Der einzige Einwand, der von geologischer Seite erhoben werden kann, ist der einer gewissen Einseitigkeit der zahlreichen, für die Illustration der behandelten Themen herangezogenen Beispiele. Da sich das Buch in erster Linie an Leser aus dem deutschen Sprachraum wendet, werden nämlich vor allem jene Forschungsergebnisse näher erläutert, die im mitteleuropäischen Raum gewonnen wurden. Dies erleichtert zwar dem deutschen und österreichischen Leser das Studium des Buches, führt aber anderseits dazu, daß manche Einzelheiten unerwähnt bleiben, wie z. B. die rhythmische Aufeinanderfolge von Sedimentationszyklen innerhalb der kohleführenden Schichten, die besonders in England gut studiert wurde, oder die in diesem Land erfolgreich angewendete Methode der stratigraphischen Gliederung des Oberkarbons mit Hilfe der „nicht marinen“ Muscheln. Eine wirklich vollständige und lückenlose Darstellung dieses umfangreichen und komplexen

Themenkreises auf so knappem Raum ist aber wohl kaum möglich. Das Büchlein enthält eine erstaunlich reiche Fülle von Erkenntnissen, Gedanken und zum Teil auch Details; es betont in sehr glücklicher Weise die Zusammengehörigkeit von Theorie und Praxis und kann als Einführung in die Kohlengeologie (im weitesten Sinn) nur wärmstens empfohlen werden.

A. Ruttner-Wien

**H. Scheller: Einführung in die angewandte spektrochemische Analyse.**

2., verbesserte u. erweiterte Aufl. Mit 52 Abb., 16 Tabellen und einem Tabellenanhang, 160 S. Berlin: VEB Verlag Technik. 1958. DM 18,—.

Das vorliegende Buch ist dem bekannten Pionier der Spektroskopie F. Löwe gewidmet und erschien nach 5 Jahren bereits in 2. Auflage. Es sei vorweggenommen, daß es als Einführung für Laboranten und Studierende seinem Zweck voll entspricht, obwohl eine Berücksichtigung der Gitterapparate und ihrer besonderen Eigenschaften doch wünschenswert wäre, da mancher Anfänger in die Lage kommen kann, seine Erfahrungen mit einem Gitterspektrographen sammeln zu müssen. Es ist aber kein Mangel, daß die selbstregistrierenden Geräte unberücksichtigt blieben. Einerseits ist nämlich die Emissionsspektrographie nicht mit modernen elektronischen Geräten erlernbar, andererseits aber hätte für einen anderen Leserkreis der gegebene Rahmen des Buches bei weitem nicht ausgereicht.

Das Buch ist in folgende fünf Abschnitte gegliedert: 1. die qualitative Analyse, 2. die qualitative Spektrenauswertung, 3. die halbquantitative Analyse fester Legierungen, 4. die quantitative Analyse fester Legierungen unter Verwendung von Leitproben, 5. die leitprobenfreie Auswertung der Spektren. In den einzelnen Abschnitten fallen unter den Abbildungen insbesondere die sehr instruktiven und gut ausgewählten Spektren auf. Zum Beispiel sind die Einflüsse der elektrischen Parameter auf die Anregung und damit auf das Aussehen des Spektrums sehr gut dargeboten, was für einen Anfänger von großem Wert ist. Das 5. Kapitel ist sehr ausführlich ausgearbeitet und mit Zahlenbeispielen versehen, zu deren Verständnis gut gelungene Schemata von Intensitätsmarken beitragen.

Nachdrücklich sei angeregt, bei einer Neuauflage die leicht erlernbaren, wichtigen und allgemein anwendbaren semiquantitativen Analysenverfahren zu berücksichtigen (z. B. die Verfahren nach *Addink*, *Seidl*, *Mitteldorf* u. a.). Unnötige Differenzierungen, wie etwa „Spektrallinienspektrometer“ und „Schnellspektrometer“, sollten vermieden werden. Als glücklicher Einfall ist die Beigabe eines als eigenes Heft ausgestatteten Anhangs anzusehen, der die Hauptnachweislinien von 84 Elementen nach Wellenlängen und Elementensymbolen geordnet enthält. Der Gebrauchswert dieser für viele Fälle genügenden Zusammenstellung würde sich jedoch durch die Hinzunahme relativer Intensitätsangaben zu den einzelnen Linien beträchtlich erhöhen. Auch die Hinweise über die Fehlerrechnung und Fehlerverteilung sind zu begrüßen, nur sollten in den Erläuterungen zur Tafel 6 für den mit diesen Begriffen nicht Vertrauten nicht aufgerundete Werte, sondern die Zahlen der Tabelle zum rascheren Verständnis benützt werden.

Die Ausstattung des Buches ist ansprechend. Es wurde mattes Papier verwendet und damit das Auftreten störender, ermüdender Lichtreflexe vermieden.

H. Svejda-Wien



